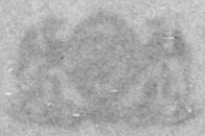
ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 82



ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 82

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 82
DER GANZEN REIHE 387. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT VIERZEHN TAFELN UND
DEM BILDNIS VON J. C. POGGENDORFF

1927

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

GAN

CORNELL
COLLEGE
LIBRARY

ANNALEN
DER
PHYSIK

Ann. Bund
g.l.S.
11.75

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt

Vierte Folge. Band 82

Erstes Heft

Seite

1. Anton Weigl. Untersuchungen am Stark-Lunelundeffekt . 1
2. R. Döpel und R. v. Hirsch. Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes 16
3. Ernst Brüche. Über die Querschnittskurve des Chlorwasserstoffes gegenüber langsamen Elektronen und ihren Vergleich mit der Argonkurve 25
4. L. A. Müller. Absorptionsspektren der Alkalihalogenide in wässeriger Lösung und im Dampf. (Hierzu Tafel I und II.) 39
5. Aurel Wintner. Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum. (Dritte Mitteilung.) 67
6. Richard Fleischer. Über die lichtelektrische Elektronenemission und das optische Absorptionsvermögen des Kaliums in Abhängigkeit vom Gasgehalt des Metalles 75
7. Meint Ihmels Harms. Messungen über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz 87
8. Adolf Krebs. Über die Bestimmung des Brechungsexponenten aus Reflexionsmessungen im ultraroten Spektrum 113
9. Anton Skrabal. Zur Deutung des Zeitgesetzes der Bildung des Bromwasserstoffes aus seinen Elementen 138
10. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen. (Fortsetzung.) 143
11. Eberhard Spenke. Eine Ergänzung zur Theorie des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 155

Redaktionsschluß am 16. Dezember 1926

Zweites Heft

1. Günter Hippe. Ponderomotorische Wirkungen des Schalles auf Luftresonatoren. (Hierzu Tafel III.) 161
2. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen. (Schluß.) 184
3. Ferdinand Schmidt und Wilhelm Zimmermann. Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren 191

Seite

4. G. Borelius und Sven Lindblom. Durchgang von Wasserstoff durch Metalle 201
5. Max Trautz. Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. I. 227
6. G. Tammann. Über die Schmelzkurve des Heliums . . . 240
7. Richard Fleischer. Der Einfluß des Sauerstoffs auf das optische Absorptionsvermögen und auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums 243
8. G. Hoffmann. Über den Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken (Feldströme). (Bemerkungen zu einer Arbeit von Hrn. Rother.) 254
9. E. Schrödinger. Über den Comptoneffekt 257
10. E. Schrödinger. Der Energieimpulssatz der Materiewellen . 265
11. P. J. Nolan. Bemerkungen zur Arbeit von W. Busse: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen". 273
12. Fr. Klingelfuss. Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion . . 275

Redaktionsschluß am 10. Januar 1927

Drittes Heft

1. Erich Salzwedel. Der Einfluß einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die selbständige Glimmentladung (Hierzu Tafel IV und V) 305
2. Aurel Wintner. Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum. (Vierte Mitteilung.) 346
3. Albrecht Unsöld. Beiträge zur Quantenmechanik der Atome 355
4. Ernst Frankenberger. Die anomale Dispersion einer Silikatlösung zwischen 50 und 60 cm Wellenlänge. (Hierzu Tafel VI.) 394
5. G. Hoffmann. Das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Hessschen Ultra-γ-Strahlung und die Eigenaktivität der Elemente 413
6. Joh. Kluge. Einfluß des Gasgehaltes auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen bei Platin, Aluminium und Palladium 432

Redaktionsschluß am 8. Februar 1927

Viertes Heft

1. C. H. Johansson und J. O. Linde. Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu. (Hierzu Tafel VII) 449
2. Sophus Weber. Über die Wärmeleitfähigkeit der Gase . . 479
3. Ludwig Bergmann. Messungen im Strahlungsfelde einer in Grund- und Oberschwingungen erregten stabförmigen Antenne. (Marburger Habilitationsschrift.) (Hierzu Tafel VIII und IX) 504
4. H. Liebster. Über den Widerstand von Kugeln 541

Seite

5. Raimund Wierl. Über die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoffstarkeffekt. (Münch. Dissertation.) (Hierzu Tafel X) 563
6. Francis G. Slack. Die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoffstarkeffekt (Eine Erklärung auf Grund von Schrödingers Wellenmechanik) 576

Redaktionsschluß am 26. Februar 1927

Fünftes Heft

1. H. Kallmann und H. Mark. Über die Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlen 585
2. M. J. O. Strutt. Zur Theorie der induktiven Heizung 605
3. Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas. I. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung 618
4. Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas. II. Beitrag zur Bestimmung von Elektrometerkapazitäten nach der Tropfenmethode von Harms 627
5. Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas. III. Verhalten von Tropfen und Tropfelektroden in elektrischen Feldern hoher Gleichspannung 631
6. Ferdinand Koether. Über die Beweglichkeit der Ionen in Ionenstrahlen 639
7. Gerhard C. Schmidt. Über Ionenstrahlen. (Abhandlung II.) 664
8. W. Alexandrow. Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik. (Berichtigung und Ergänzung.) 683
9. F. Paschen. Die relativistische Feinstruktur von Spektrallinien. (Hierzu Tafel XI.) 689
10. W. Busse. Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen. Erwiderung auf die Bemerkungen von Hrn. P. I. Nolan zu meiner Arbeit: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen“ 697

Redaktionsschluß am 22. März 1927

Sechstes Heft

1. Otto Emersleben. Das elektrostatische Feld einer Raumladung. I 713
2. Herbert Lenz. Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen. (Hierzu Tafel XII und XIII.) 775
3. Victor v. Keussler. Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder und Zusatzgase 793
4. Max Bodenstein. Analyse der Zeitgesetze zusammengesetzter chemischer Reaktionen 836
5. Helmut Leupold. Lichtelektrische Untersuchungen an ammoniakbeladenem Platin 841

Redaktionsschluß am 4. April 1927

Seite

Siebentes Heft

1. W. Busse. Über die Natur der Phosphorionisation . . . 873
2. Ernst Brüche. Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen. (Fortsetzung und Schluß.) 912
3. Hans Goldschmidt. Der Durchgang des Lichtes durch planparallele, isotrope, durchsichtige Platten 947
4. Helmut Moser. Verfeinerung der Eötvösschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen 963
5. Helmut Moser. Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur 993
6. W. Bauer. Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser 1014

Redaktionsschluß am 26. April 1927

Achtes Heft

1. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 1017
2. Ernst Schult. Intensitätsmessungen an Interferenzerscheinungen (nebst Untersuchungen stehender Lichtwellen). (Hierzu Tafel XIV) 1025
3. H. Wilh. Ernst. Quantitatives über die Erregung der Phosphoreszenz durch langsame Kathodenstrahlen 1051
4. J. W. Dekker. Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Kapillarität 1077
5. Wilhelm Groth. Eine Methode zur Bestimmung des elektromechanischen Äquivalents 1156

Redaktionsschluß am 9. Mai 1927

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I und II. L. A. Müller
„ III. G. Hippe
„ IV und V. E. Salzwedel
„ VI. E. Frankenberger
„ VII. C. H. Johansson u. J. O. Linde
„ VIII u. IX. L. Bergmann
„ X. R. Wierl
„ XI. F. Paschen
„ XII u. XIII. H. Lenz
„ XIV. E. Schult

An die Abonnenten der „Annalen der Physik"

Der Zustrom an Manuskripten, deren Aufnahme im Interesse der „Annalen der Physik" liegt, ist in der letzten Zeit so groß geworden, daß mit dem begrenzten Bandumfang nicht mehr auszukommen ist. Es macht sich daher die Veröffentlichung eines Ergänzungsheftes, das die Bezeichnung 1926 Nr. 25 erhalten soll und sich in der Paginierung an die von Nr. 24 anschließen wird, notwendig. Der Preis für das 298 Seiten und 3 Tafeln umfassende Heft beträgt Rm. 8.—, die Ausgabe desselben erfolgt nach Weihnachten.

Diesem Hefte werden auch Titel und Inhalt für Band 81, sowie das Jahresregister für 1926 beigegeben.

Da der Zugang an Manuskripten aber auch im neuen Jahre nicht nachlassen dürfte und Verlag und Redaktion bestrebt sein möchten, die Arbeiten so rasch als möglich zu veröffentlichen, so ist mit der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vereinbart worden, daß der Umfang der Hefte vom neuen Jahre ab wesentlich vermehrt werden soll; der Bezugspreis erhöht sich dadurch von Rm. 20.— auf Rm. 28.— pro Band, während der Preis für den Druckbogen der gleiche bleibt wie bisher.

Die Zusendung des Ergänzungsheftes und des ersten Heftes von 1927 erfolgt in der üblichen Weise.

Redaktion: Verlag:

W. Wien M. Planck Johann Ambrosius Barth

Dezember 1926

1927 № 1

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Untersuchungen am Stark-Lunelundeffekt;* *von Anton Weigl*

(Auszug aus der Prager Dissertation)

Stark[1]) fand im Jahre 1906, daß das Licht, welches von Kanalstrahlen ausgesandt wird, in bezug auf die Bewegungsrichtung der Strahlen teilweise polarisiert ist. (Elektrischer Vektor in Richtung der Bewegung der Strahlen.) Nachdem dieses Resultat von Hall[2]) bestritten wurde, nahmen Stark und Lunelund[3]) die Versuche wieder auf, um möglichst quantitative Angaben machen zu können.

Die optische Behandlung der Aufgabe von Stark und Lunelund eliminiert alle Fehlerquellen auf das sorgfältigste. Sie beobachten, daß die Schwingungen parallel zur Geschwindigkeitsrichtung der Kanalstrahlen um 20—35 Proz. intensiver sind als senkrecht dazu; ferner finden sie eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses (Jp/Js) von H_γ nach H_α.

Dagegen hat die Konstruktion ihrer Röhre den Nachteil, daß Entladungs- und Beobachtungsraum frei miteinander kommunizierten, daß also z. B. Druckänderungen Beobachtungs- und Entladungsraum gleichzeitig betrafen. Daher können Stark und Lunelund auch nur Vermutungen über den Gang des Verhältnisses (Jp/Js) bei Änderungen des Druckes geben. Bei Änderung der Spannung finden sie sowohl Zu- als Abnahme des Verhältnisses. Die Frage, ob das polarisierte Licht von den bewegten oder von den ruhenden Atomen emittiert wird, oder von beiden, konnte von Stark und Lunelund nicht völlig eindeutig entschieden werden; doch vermuteten sie, dadurch, daß sie in ihrer Kanalstrahlenröhre Bedingungen herstellten, die erfahrungsgemäß große Ausbildung der ruhenden, bzw. der bewegten Intensität geben, daß wahrscheinlich die

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. Nr. 6. 1906.
2) H. F. Hall, Astrophys. Journ. 25. S. 1, 26.
3) J. Stark und H. Lunelund, Ann. d. Phys. 46. S. 68. 1915.

bewegte Intensität den polarisierten Anteil liefert. Aus analogen Betrachtungen schließen sie, daß Helium nicht merklich und Hg gar nicht polarisiert sind.

Messungen von R. v. Hirsch[1]) stützen diese Anschauung nicht. Er nimmt, wie auch Stark und Lunelund an, daß die ausgezeichnete Richtung der Zusammenstöße von bewegten und ruhenden Teilchen die Ursache der Polarisation sein kann. Während aber Stark und Lunelund einen unmittelbaren Zusammenhng zwischen der Bewegung der Kanalstrahlteilchen und der Beschleunigung ihrer emittierenden Serienelektronen sehen, und zwar derart, daß die im Kanalstrahl bestehende Ordnung in der Stellung der Geschwindigkeitsachsen sich in einer teilweisen Ordnung der Beschleunigungsachsen der Serienelektronen wiederfindet, scheinen die älteren Versuchsergebnisse von R. v. Hirsch mehr für die Polarisation der ruhenden Intensität zu sprechen.

Als er nämlich ein starkes Magnetfeld (1000 Gauss) auf den Kanalstrahl einwirken ließ, welches die bewegte Intensität des Strahles schwächte, fand er Vergrößerung der Polarisation.

H. Bärwald[2]) und H. Wilsar[3]) haben den Einfluß eines Magnetfeldes auf einen Wasserstoffkanalstrahl eingehender untersucht und gefunden, daß das Verhältnis der ruhenden zur bewegten Intensität der Serienlinien nur wenig beeinflußt wird. Nach Bärwald z. B. erleidet der Dopplereffekt bei gleichen ruhenden Intensitäten durch ein Magnetfeld von 9000 Gauss eine Schwächung von etwa 8 Proz. Ob die Änderung der Polarisation durch das Magnetfeld bei R. v. Hirsch mit den aus dem Dopplereffekt gefundenen Zahlen übereinstimmt, läßt sich aus seinen Angaben nicht entnehmen. Es ist wahrscheinlicher anzunehmen, daß der von R. v. Hirsch gefundene Effekt eine andere Eigenschaft der Kanalstrahlen betrifft. Dafür sprechen auch neuere Versuche von R. v. Hirsch[4]), aus denen hervorgeht, daß bei Vergrößerung der magnetischen Feldstärke auf 2400 Gauss die Polarisation ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Daß aber auch schon schwache Magnet-

1) R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 49. S. 851. 1916.
2) H. Bärwald, Ann. d. Phys. 34. S. 883. 1911.
3) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1912.
4) R. v. Hirsch, Phys. Zeitschr. S. 833. 1924.

felder auf Richtung und Größe der Polarisation einen merkbaren Einfluß haben, ergibt sich aus Versuchen von Rausch v. Traubenberg[1]), die von S. Levy am hiesigen Institut weitergeführt werden. (Ein ausführlicher Bericht wird demnächst erscheinen.)

Die Unsicherheit, die nach dem Vorhergehenden der für die Theorie sehr wichtigen Frage, ob die Polarisation von der bewegten oder von der ruhenden Intensität herrührt, anhaftet, ferner die Unmöglichkeit Starks und Lunelunds, die Abhängigkeit von Druck und Spannung eindeutig nachzuweisen, veranlaßten Herrn Prof. Dr. H. Rausch v. Traubenberg, diesbezügliche Versuche im physikalischen Institute der Deutschen Universität in Prag durchführen zu lassen. Daneben traten Fragen von gleich prinzipiellem Charakter auf, die für das Wesen des Polarisationseffektes wichtig schienen: Ist der Effekt in Entfernungen von der Kathode noch vorhanden, die groß sind im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Kanalstrahlen? Wie verhält er sich im Pinsel? Ist es möglich, den Polarisationseffekt zu stören? Schließlich schien es noch notwendig, auch andere Gase auf Polarisation zu untersuchen. Diese Versuche werden noch fortgesetzt. Leider war es uns infolge der Lichtschwäche der uns zur Verfügung stehenden Optik nicht möglich, die Polarisation an der spektral getrennten ruhenden und bewegten Intensität gesondert zu untersuchen.

Die Versuchsanordnung

Bei allen Versuchen wurde die von W. Wien angegebene Durchströmungsmethode angewendet.

Die Kanalstrahlenröhre, die sich schließlich bewährte, zeigt Fig. 1.

Die zylindrische Kathode war hohl und stand durch ein Messingrohr von 1,3 cm lichter Weite mit einer großen Gaedestahldiffusionspumpe in Verbindung. Die Achse des Zylinders hatte ein Gewinde, so daß sowohl zwischen dem ausgehöhlten Kern der Kathode und dem Entladungsraum als auch zwischen Kern und Beobachtungsraum Kapillaren von verschiedener

1) H. Rausch v. Traubenberg, Naturwissenschaften 36. 1922. 6. 1924; 41. S. 936. 1926.

Länge und Weite eingeschraubt werden konnten. Bei den im folgenden angeführten Versuchen hatte K_1 [1]) eine Länge von 3 cm und eine lichte Weite von 2,2 mm, K_2 eine Länge von 2,5 cm und eine Weite von 4,4 mm. Eine Cencoölpumpe war in der in Fig. 1 angedeuteten Weise an den Entladungsraum angeschlossen. Die ganze Kathode steckte in einem Messingmantel und wurde durch Wasser gekühlt. Der Beobachtungsraum war auf die Kathode aufgekittet und hatte in einer Entfernung von 4,5 cm von dieser ein Ansatzrohr, das zum McLeod und zu einem Volmeraggregat führte.

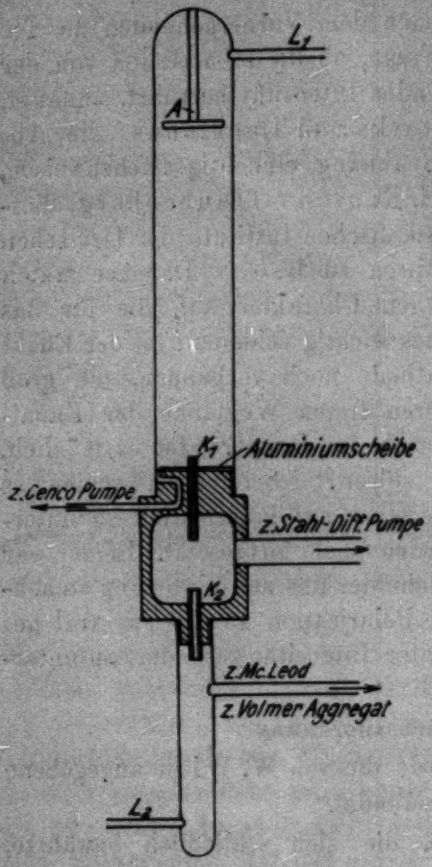


Fig. 1

L_1 und L_2 waren Kapillaren, durch welche die verschiedenen Gase aus verschiedenen Vorratsräumen in den Entladungs- bzw. Beobachtungsraum strömten. Durch Regelung der Sauggeschwindigkeit der Pumpen und des Gasdruckes in den Vorratsräumen konnten im Entladungs- und Beobachtungsraum unabhängig voneinander Drucke im Verhältnis von 1:100 und mehr leicht konstant gehalten werden. Der Druck wurde mit einem Mc Leod gemessen, der mit dem Beobachtungsraum über ein Kühlgefäß verbunden war. Ebenso befanden sich zwischen dem Volmeraggregat und dem Beobachtungsraum und zwischen der Stahldiffusionspumpe und dem hohlen Kern der Kathode

1) K_1 ist versehentlich in den Entladungsraum hineinragend gezeichnet.

Dewargefäße mit flüssiger Luft oder wenigstens einer Lösung von fester Kohlensäure in Alkohol.

Als Stromquelle wurde ein Induktorium benutzt. Als Unterbrecher diente ein Gas-Hg-Turbinenunterbrecher mit rotierendem Gleichrichter von Reiniger, Gebbert und Schall. Die Spannungen wurden mit einer Parallelfunkenstrecke gemessen, deren Kugeln einen Radius von 1 cm hatten.

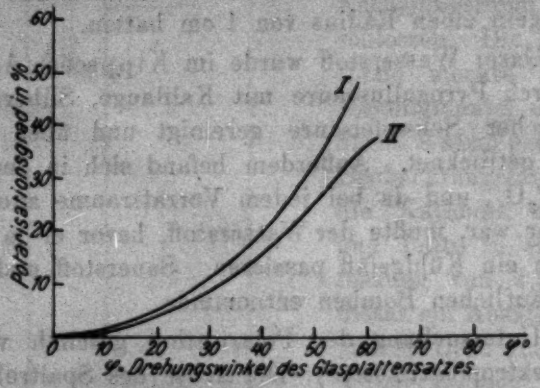
Die Gase: Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat erzeugt, durch Pyrogallussäure mit Kalilauge, Silbernitrat und konzentrischer Schwefelsäure gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Außerdem befand sich in den Vorratsräumen P_2O_5, und da bei jedem Vorratsraume auch ein Hg-Manometer war, mußte der Wasserstoff, bevor er in die Röhre kam, noch ein Kühlgefäß passieren. Sauerstoff und Stickstoff wurden käuflichen Bomben entnommen.

Die Untersuchung der Polarisation geschah visuell mit einem Spektropolarimeter.[1]) Die Achse des Spaltrohres stand senkrecht zur Achse des Beobachtungsraumes. Kollimator und Fernrohr hatten ein Öffnungsverhältnis von 1:7. In der Achse des Fernrohres war ein großer Glanscher Nikol von 32 mm Durchmesser und Länge drehbar eingebaut, der zum Nachweise der Polarisation diente. Zwischen Kollimatorlinse und Prisma war ein Glasplattensatz, bestehend aus 3 Glasplatten und um eine vertikale Achse drehbar. Mit ihm wurde die Polarisation kompensiert. Ein zweiter Glasplattensatz, der hinter dem Spalte angebracht war, gestattete die Elimination der natürlichen Polarisation des Apparates. Alle Beobachtungen erfolgten an H_β, das übrige Spektrum war herausgeblendet.

Der Apparat wurde mit dem Lichte einer Geisslerröhre auf Polarisationsfreiheit justiert. Bei zwei um 90 Grad verschiedenen Stellungen des Nicols mußte dann das Gesichtsfeld gleichmäßig hell erscheinen. Aus den Drehungswinkeln des Glasplattensatzes wurden nach den Fresnelschen Formeln die Prozente des polarisierten Anteiles der Gesamtintensität berechnet und dabei eine von E. Gaviola und Peter Prings-

1) Dasselbe war schon von Rausch v. Traubenberg zu seinen Messungen über die Polarisation des Kanalstrahlenlichtes in schwachen Magnetfeldern verwendet worden.

heim[1]) vorgeschlagene Korrektion angebracht, die auch die wiederholten Reflexionen des Lichtes an den verschiedenen Glasplatten mit berücksichtigt. Der Unterschied ist für kleine Drehungswinkel gering, kann aber bei großen Drehungen bis 10 Proz. betragen. Vgl. Fig. 2.



I gibt die nach den Fresnelschen Formeln berechnete,
II die korrigierte Kurve an

Fig. 2

Untersuchungen über die Abhängigkeit von Druck und Spannung

Beobachtet wurde unmittelbar unterhalb der Kathode, oder 12 cm tiefer, oder im Pinsel. Ein kleiner Nachteil ergab sich daraus, daß bei extrem kleinen Drucken im Beobachtungsraume der Kanalstrahl so schwach leuchtete, daß er mit dem lichtschwachen Spektralapparate nicht auf Polarisation untersucht werden konnte. Die Änderungen, die die Größe der Polarisation bei Änderung von Spannung und Druck erleidet, sind im allgemeinen recht klein. Sichere Gesetzmäßigkeiten ergaben sich erst, als man extreme Werte von Druck und Spannung anwendete, und dabei erwies es sich wieder als vorteilhaft, den Druck im Beobachtungsraume konstant zu halten und die Polarisation als Funktion der Spannung zu untersuchen. Bei einer anderen Meßreihe wurde ein anderer Druck im Beobachtungsraume hergestellt und wieder die Abhängigkeit von der Spannung beobachtet.

---

1) E. Gaviola u. P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. 24. S. 24. 1924.

Hier zeigte sich zum ersten Male eine Analogie zu den Vegardschen[1]) Versuchen über den Gang des Verhältnisses von bewegter zur ruhenden Intensität bei Änderung der Spannung und des Druckes. Seine Ergebnisse sind aus Messungen am Dopplereffekt der Serienlinien von Kanalstrahlen erhalten, und die hier wichtigen in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

F	Spannung	Druck p im Beobachtungsraume
1,64	10 mm	0,035 mm
5,22	6 mm	
7,18	2 mm	
0,57	10 mm	0,098 mm
1,24	6 mm	
3,53	2 mm	

Diese Angaben sagen aus, daß das Verhältnis F der bewegten zur ruhenden Gesamtintensität mit zunehmender Spannung stark abnimmt. Weitere Messungen, bei denen Vegard die Lichtemission mit der Energie der Kanalstrahlen vergleicht, geben ihm im Verein mit den schon angeführten Beobachtungen folgende vier spezielle Resultate:

1. Die bewegte Intensität nimmt mit zunehmender Spannung sehr stark ab.

2. Die bewegte Intensität nimmt mit zunehmendem Drucke weniger zu als dieser.

3. Die ruhende Intensität geht proportional der Spannung.

4. Die ruhende Intensität geht proportional dem Drucke.

Es schien zweckmäßig, die Vegardschen Verhältnisse mit der eigenen Versuchsanordnung zu realisieren und dabei ergab sich, daß die Polarisation bei zunehmender Spannung in derselben Weise abnimmt wie die bewegte Intensität.

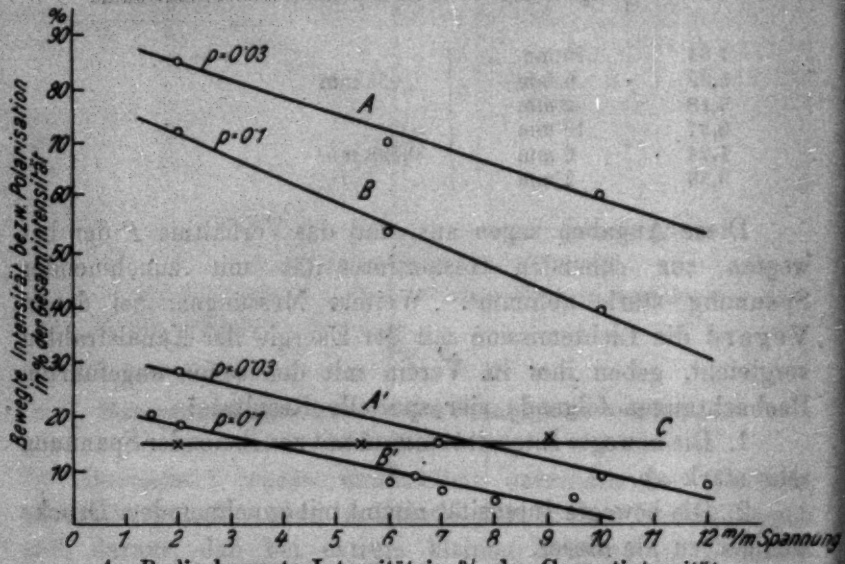
Fig. 3 zeigt die Ergebnisse. Als Abszissen sind die Spannungen, als Ordinaten die bewegte Intensität in Prozenten der Gesamtintensität, bzw. der polarisierte Anteil in Prozenten der Gesamtintensität aufgetragen. Erstere Werte lassen sich leicht aus Tab. 1 berechnen, wenn man für jede Beobachtung die Gesamtintensität gleich 100 setzt; letztere

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39. S. 111. 1912.

lassen sich aus der Stellung des kompensierenden Glasplattensatzes berechnen.

Die Abnahme der Polarisation mit der bewegten Intensität, die schon Stark und Lunelund vermuteten, gilt gut für kleine Drucke im Beobachtungsraume. Bei extrem großen Drucken (0,1 mm) wird der polarisierte Anteil relativ weniger geschwächt, als die bewegte Intensität. Vgl. Fig. 3.

Wesentlich anders als im eigentlichen Kanalstrahl liegen die Verhältnisse im Pinsel. Den Verlauf der Polarisation zeigt



A, *B* die bewegte Intensität in % der Gesamtintensität
A', *B'* die Polarisation in % der Gesamtintensität
C die Polarisation im Pinsel

Fig. 3

auch Fig. 3. Die Polarisation erweist sich hier im Gegensatze zu den Beobachtungen unterhalb der Kathode als unabhängig von der zunehmenden Spannung. Obzwar zunehmende Spannung mit Abnahme des Druckes im Entladungsraume parallel geht, möchte ich es für bedenklich halten, diese Erscheinung allein aus der größeren relativen Zunahme der bewegten Intensität gegen die ruhende Intensität bei fallendem Drucke zu erklären. Mit Rücksicht auf die Enge der verwendeten Entladungsröhre (3 cm) und die hohe Spannung (bis 16 mm Funkenstrecke) kann hier ein

Einfluß des elektrischen Feldes auf die Polarisation vorhanden sein.

Mit diesen Versuchen ist nicht nur gezeigt, daß hauptsächlich die bewegte Intensität den polarisierten Anteil liefert, sondern es sind auch bestimmte quantitative Angaben gemacht über den Prozentsatz des polarisierten Anteils im bezug auf die bewegte Intensität allein oder in bezug auf die transversal beobachtbare Gesamtintensität bei verschiedenen Spannungen und Drucken.

Die Kurven für große Drucke liegen bei allen gemachten Versuchen tiefer als die Kurven für geringe Drucke. Die Erklärung folgt unmittelbar aus Punkt 2 und 4 der Vegardschen Ergebnisse. Dies sagt schließlich nichts anderes aus, als daß die Störungen, die das bewegte Kanalstrahlteilchen während seiner Verweilzeit erleidet, bei großen Drucken entsprechend größer sind.

Messungen in einer Entfernung von 12 cm von der Kathode, ergaben für die absolute Größe des Polarisationseffektes etwas geringere Werte. (Vgl. nächsten Abschnitt.) Die Abnahme der Polarisation mit zunehmender Spannung ist dieselbe wie unmittelbar unterhalb der Kathode.

Vegard gibt auch für die maximalen Schwärzungen des Dopplerstreifens auf der photographischen Platte den Gang des Verhältnisses von bewegter zur ruhenden Intensität bei Änderung der Spannung und des Druckes an. Vergleicht man die Änderung der Polarisation bei zunehmenden Spannungen und Drucken mit Vegards maximalen Intensitäten, so ergibt sich keine Übereinstimmung. Es ist von vornherein auch nicht einzusehen, warum einzelne Geschwindigkeitsbereiche vor anderen bevorzugt sein sollen. Immerhin ist ein solcher Geschwindigkeitseffekt möglich; er tritt bei den vorliegenden Messungen nicht zutage.

Die Polarisation in verschiedener Entfernung von der Kathode

Um zu entscheiden, ob die Polarisation trotz mehrfacher Zusammenstöße der bewegten Kanalstrahlteilchen mit dem Ruhgase erhalten bleibt, schien es notwendig, den Einfluß der größeren Entfernung von der Kathode näher zu untersuchen.

Die Beobachtungen erfolgten in derselben Weise und unter Anwendung derselben Vorsichtsmaßregeln, wie die früheren Versuche. Die Länge des Beobachtungsraumes betrug 40 cm, Entladungs- und Beobachtungsraum standen bei allen diesen Versuchen unter demselben Druck.

Die Ergebnisse einer Beobachtungsreihe sind in Fig. 4 zusammengestellt. Als Abszissen sind die Entfernungen von der Kathode, als Ordinaten die Polarisationsgrade aufgetragen.

Die Abnahme der Polarisation ist gering und diese selbst in einer Entfernung von der Kathode noch vorhanden, die bedeutend größer ist als die mittlere freie Weglänge der

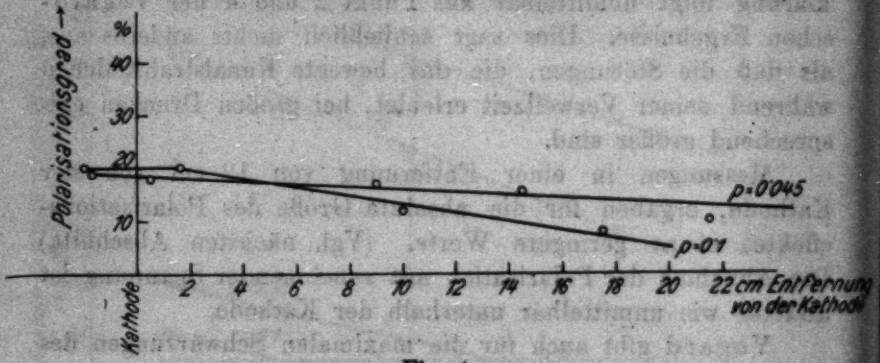


Fig. 4

Kanalstrahlteilchen. Unter Zugrundelegung der Rüchardtschen[1]) Formeln ergeben sich in den betrachteten Fällen für die mittlere freie Weglänge der neutralen Teilchen bis zur Umladung Werte von 3—10 cm. Der Polarisationsgrad ist in einer Entfernung von 18 cm auf etwa $^1/_3$ herabgesunken. Die Deutung dieser Versuche ist nicht schwer: H. Wilsar[2]) und W. Wien[3]) konnten zeigen, daß die Träger der bewegten Intensität das Gas des Beobachtungsraumes durchfliegen, ohne an Geschwindigkeit einzubüßen, oder die Geschwindigkeit auf andere Teilchen zu übertragen. Die Teilchen mit kleinerer Geschwindigkeit werden dabei stärker absorbiert als die schnelleren. Die Abnahme der Polarisation mit der Ent-

1) E. Rüchardt, Münchener Habilitationsschrift, Ann. d. Phys. 71. S. 377. 1923.

2) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1912.

3) W. Wien, Ann. d Phys. 43. S. 955. 1914.

fernung von der Kathode kann das Bild der Abnahme der bewegten Intensität infolge der Absorption der kleineren Geschwindigkeiten sein. Also zeigt dieser Versuch, daß die bewegten Teilchen durch Zusammenstöße die Fähigkeit, polarisiert zu leuchten, nicht verlieren, oder durch den Anregungsprozeß selbst erlangen.[1])

Weitere Versuche über die Beeinflußbarkeit der Polarisation des Kanalstrahlenlichtes

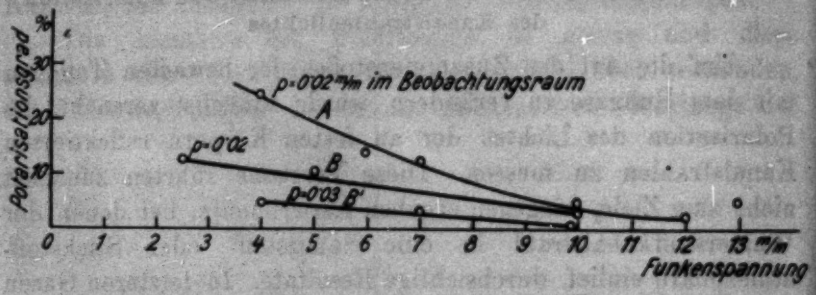
Um die Art des Zusammenstoßes der bewegten Teilchen mit dem Ruhgase zu verändern, wurde zunächst versucht, die Polarisation des Lichtes der an festen Körpern reflektierten Kanalstrahlen zu messen. Diese Versuche führten zunächst nicht zum Ziele, hingegen ergaben Experimente, bei denen der Wasserstoffkanalstrahl in eine Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre einlief, durchsichtige Resultate. In letzteren Gasen ist nach Rüchardt die Wirkungsphäre: σ_2 für Wasserstoffstrahlen fast doppelt so groß wie in Wasserstoff, und da L_2 (die mittlere freie Weglänge eines ungeladenen Kanalstrahlteilchens bis zur Umladung) $1/\sigma^2$ proportional ist, ist der Einfluß recht bedeutend.

Die Versuche bestanden darin, daß ein Wasserstoff-Kanalstrahl in Stickstoff oder Sauerstoff hineingeleitet wurde. Der entstandene leuchtende Strahl wurde spektroskopisch auf Polarisation untersucht. Es wurde wieder die Durchströmungsmethode von W. Wien benutzt. Die Versuchsanordnung ist dieselbe, wie die in Fig. 1 gegebene. Bei sorgfältiger Kühlung der Pumpen konnte mit dieser Anordnung eine genügende Trennung der verwendeten Gase erreicht werden.

Strömte nur Wasserstoff in den Entladungsraum, so war der Kanalstrahl im Beobachtungsraum kaum sichtbar. Ließ man in den Beobachtungsraum Stickstoff oder Sauerstoff strömen, so leuchtete der Kanalstrahl hell auf und H_β war deutlich sichtbar. Die Trennung wurde in der Weise kontrolliert, daß mit einem lichtstarken Spektralapparate das Spektrum des Pinsels untersucht wurde und dort nur Wasser-

1) Letztere Meinung vertreten auch R. v. Hirsch und R. Döpel nach neueren Untersuchungen, deren Resultate wir einer freundlichen Mitteilung von ihnen verdanken.

stoff-, aber keine Stickstoff- oder Sauerstofflinien gefunden wurden. Unterhalb der Kathode trat nun der Polarisationseffekt in fast unveränderter Größe auf, auch wenn Stickstoff oder Sauerstoff im Beobachtungsraum vorhanden war. Das Ergebnis veranschaulicht Fig. 5. Als Abszissen sind die Spannungen in mm-Funkenstrecke, als Ordinaten die Polarisation in Prozenten der Gesamtintensität aufgetragen.



A Wasserstoffkanalstrahlen in Sauerstoffatmosphäre
B, B' Wasserstoffkanalstrahlen in Stickstoffatmosphäre

Fig. 5

Der Einfluß von Druck und Spannung ist deutlich hervortretend und stimmt mit den Ergebnissen der Versuche: Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoffatmosphäre überein. Bemerkenswert ist der verschiedene Einfluß von Sauerstoff und Stickstoff auf die absolute Größe des Effektes.

Befand sich CO_2 im Beobachtungsraum, so ergaben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2

Druck im Beob.-Raume in mm	Spannung in mm	Polarisationsgrad in %	Bemerkungen
0,04	5,5	19	Keine CO_2-Nachströmung, nur H_2 im Beobachtungsraum
0,03	5,5—14	0	CO_2 im Beobachtungsraum
0,025	10	13	Beobachtung im Pinsel
0,02	4—10	0	Nachströmung von CO_2 sehr gering
0,03	4—5	9	Sehr geringe Nachströmung von CO_2 und Eindringen von H_2 aus dem Entladungs- in den Beobachtungsraum

Ich erkläre dieses Verhalten mit der bekannten schwächenden Einwirkung[1]) von CO_2 auf die bewegte Intensität des Wasserstoffkanalstrahles.

Alle in Stickstoff, Sauerstoff oder CO_2 ausgeführten Messungen beziehen sich auf eine Stelle unmittelbar unterhalb der Kathode. Messungen in größerer Entfernung von der Kathode konnten bei diesen Gasen infolge zu geringer Lichtintensität nicht durchgeführt werden.

Versuche mit Mischgasen im Entladungsraum und Wasserstoff im Beobachtungsraum

Nun wurde gegenüber den vorigen Versuchen die Rolle der Gase vertauscht. Es strömte z. B. Stickstoff in den Entladungsraum und Wasserstoff in den Beobachtungsraum. Hier ergab sich die große Schwierigkeit, daß der Wasserstoff nicht völlig aus dem Entladungsraume ferngehalten werden konnte. Während bei den vorigen Versuchen der Wasserstoff im Beobachtungsraume nichts Wesentliches ändern konnte, konnte bei diesen Versuchen der Wasserstoff im Entladungsraume leicht angeregt werden und als bewegte Intensität in den Beobachtungsraum gelangen. Die entscheidende Frage, ob ruhender Wasserstoff im Beobachtungsraume durch Stickstoff- oder Sauerstoffkanalstrahlen zu polarisierter Strahlung angeregt werden kann (was allerdings den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit widersprechen würde), konnte auf diese Weise nicht gelöst werden. Es war nicht möglich, H_β im Beobachtungsraume durch Sauerstoff- und Stickstoffkanalstrahlen genügend anzuregen. H_β trat erst dann deutlich im Beobachtungsraume auf, wenn der Druck so groß gewählt wurde, daß infolge der Diffusion H_2 in den Entladungsraum eindrang. In diesem Falle aber ergab sich auffällig große Polarisation mit gesetzmäßiger Abnahme bei steigendem Drucke, wie aus folgender Tab. 3 zu entnehmen ist.

Diese Versuche sind zwar weniger durchsichtig, jedoch im Einklang mit den Versuchen, wo Wasserstoffkanalstrahlen in den mit Wasserstoff verschiedenen Druckes gefüllten Beobachtungsraume eintraten. (Vgl. Versuche S. 8.) Die Polari-

1) R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 49. S. 851. 1916.

sation rührt auch hier von Wasserstoffatomen her, die in den Entladungsraum hineindiffundierten und im Beobachtungsraume als bewegte Intensität erscheinen.

Tabelle 3

Versuche mit Stickstoffgemisch im Entladungsraume und Wasserstoff im Beobachtungsraume

Druck im Beobachtungsraume in mm	Spannung in mm	Polarisationsgrad in %
0,006	7,5	31
0,01	8	16
0,02	7	12
0,025	7,5	14

Im Pinsel fehlte bei diesen Versuchen die Polarisation gänzlich. Eine Erklärung kann ich dafür nicht angeben.

Versuche mit Sauerstoff im Entladungsraume ergaben dasselbe Resultat.

Diese Versuchsanordnung wurde auch dazu verwendet, Stickstoff- und Sauerstoffkanalstrahlen gesondert auf Polarisation zu untersuchen. Ich wählte Linien aus, die nach Wilsars[1]) Untersuchungen starken Dopplereffekt geben und zwar die Sauerstofflinie $\lambda = 4680$ Å und die Stickstofflinie $\lambda = 6430{,}9$ Å. Bei beiden Linien konnte keine Polarisation nachgewiesen werden.

Diese Versuche werden noch fortgesetzt und auf Alkalikanalstrahlen ausgedehnt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Durch Vergleich mit den Messungen Vegards ergibt sich, daß, wie schon Stark ausgesprochen hat, wahrscheinlich die bewegte Intensität der Träger der Polarisation des von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Lichtes (Stark-Lunelundeffekt) ist.

2. Bei Zunahme der Spannung und des Druckes ändert sich die Polarisation wie die bewegte Intensität.

3. Die Polarisation bleibt trotz Zusammenstößen erhalten.

---

1) H. Wilsar, a. a. O.

4. Stickstoff- und Sauerstoffkanalstrahlen zeigen keine Polarisation.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. H. Rausch v. Traubenberg für die Anregungen, die er dieser Arbeit gab und für das ständige Interesse, das er meinen Versuchen entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Hrn. Dr. O. Blüh danke ich für die reiche Hilfe bei den oft sehr anstrengenden Versuchen.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, im Juni 1925.

(Eingegangen 16. September 1926)

2. *Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes; von R. Döpel und R. v. Hirsch*

Das von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandte Licht ist nach einer Beobachtung von Stark aus dem Jahre 1906[1]) derart polarisiert, daß die parallel der Bewegung schwingende Komponente bis zu 30 Proz. stärker ist als die senkrechte. Das gilt sowohl von dem eigentlichen, durch die Kathode durchgetretenen Strahl als von dem vor der Kathode im starken elektrischen Feld sichtbaren Pinsel. Aus der Abnahme der Polarisation bei Verunreinigung des Wasserstoffs schloß Stark, daß es sich um eine Eigenschaft der bewegten Intensität handle, während das von den schnell bewegten Teilchen im ruhenden Gas angeregte Leuchten nicht polarisiert wäre.

In der Folgezeit ist diese Beobachtung mehrfach bestätigt[2]), auch gelegentlich in Zweifel gezogen worden[3]), ohne daß unsere Kenntnis der Erscheinung sich sehr wesentlich erweitert hätte; am bemerkenswertesten ist wohl die Feststellung, daß der Polarisationszustand des Strahles durch Magnetfelder beeinflußt werden kann.[4])

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden daher unternommen, um eine genauere Kenntnis der Erscheinung zu erhalten, die möglicherweise für den Vorgang der Lichtemission einige Aufklärung liefern könnte. Dabei sollten die erheblichen Verbesserungen der Vakuumtechnik zur Anwendung gebracht werden, die seit der ersten Beobachtung im Jahre 1906

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. S. 104. 1906.

2) J. Stark und H. Lunelund, Ann. d. Phys. 46. S. 68. 1915; R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. 49. S. 851. 1915.

3) H. F. Hall, Astrophys. Journ. 25, 1. S. 234; 26. S. 117. 1907.

4) R. v. Hirsch, Ann d. Phys. 49. S. 851. 1916; R. v. Hirsch, Phys. Zeitschr. 25. S. 333. 1924; R. v. Traubenberg, Naturwissensch. 36. 1922; a. a. O. 1924.

bekannt geworden sind. Demgemäß wurde in erster Linie das Kanalstrahlrohr für den Betrieb nach der Wienschen Durchströmungsmethode gebaut[1]), so daß der Kanalstrahl in verschiedene Gase von verschiedenem Druck geschossen werden konnte, ohne eine störende Vermischung der Gase beider Räume befürchten zu müssen. Mit geeigneten Kanälen und entsprechend weiten Pumpleitungen leistete eine einzige dreistufige Stahldiffusionspumpe die ganze erforderliche Pumparbeit, d. h. einen Druckabfall auf beiden Seiten des Kanals bis zum Verhältnis 1 : 20 bei einer gleichzeitigen Lichtstärke des Strahles, welche photographische Aufnahmen in Zeiten von 3—30 Minuten gestattete. Um diese Leistung zu erreichen, mußte allerdings der durch das Kanalstrahlrohr geschickte Strom auf 6—15 Milliamp. bei 5—30 Kilovolt gesteigert werden, was einige Vorsichtsmaßregeln an der Röhre selbst erforderte. Diese bestanden in einem Porzellanschutz an der stets gefährdeten Stelle des starken Kathodenfalls, einer Wasserkühlung der Kathode und einer, der Kathode in etwa 25 cm gegenübergestellten Auffangeplatte aus geschmolzenem Quarz, welche die Glaswand vor der direkten Kathodenstrahlung schützt und eine Erhitzung bis zur Weißglut verträgt. Die Anode befand sich in einem Seitenrohr. Diese Anordnung mit der Quarzantikathode erwies sich auch deshalb als günstiger als die einfache Gegenüberstellung einer großen Anode, die gleichzeitig die Kathodenstrahlung abfängt, da bei dieser eine erhebliche Ventilwirkung im falschen Sinn entstehen würde, die den Stromdurchgang erschwert. Der Strom selbst wurde dem allgemeinen Verkehrsnetz entnommen, in einem Induktor ohne Unterbrecher hinauftransformiert und mittels einer Glühkathodenlampe System „Phönix-Radion“ gleichgerichtet. Die Leistungsfähigkeit dieser Anordnung ist zur Zeit begrenzt durch den Höchststrom, welchen der (alte) Induktor verträgt (dauernd 8 Amp., kurze Zeit 10 Amp.) und läßt sich durch Anwendung eines auf höhere Leistung gebauten Instrumentes wohl noch merklich steigern. Bei Anwendung der photographischen Methode für die Messung des ausgesandten Lichts ist aber eine höhere Leistung nicht erforderlich, da eine weitere Verkürzung der

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 30. S. 349. 1909.

Expositionszeiten kaum mehr Vorteile bietet. Die Optik enthält nichts Bemerkenswertes. Der Kanalstrahl, der aus dem Kathodenkanal als leuchtender Pinsel austritt, wurde mittels einer einfachen Linse auf dem Spalt eines lichtstarken Spektralapparates (Öffnung 5 : 1) abgebildet, durch Einschaltung eines Doppelkeils aus Spat und Glas in seine beiden senkrecht aufeinander polarisierten Komponenten zerlegt, photographiert und die Photogramme mit dem Kochschen Registrierphotometer ausgemessen. Zur Reduktion der gemessenen Schwärzungen auf Lichtintensitäten erhielt jede Platte eine Schwärzungsskale aufgedruckt: ein Absorptionskeil aus Rauchglas, geeicht mit dem König-Martensschen Photometer, wurde durch ein Lichtfilter, das der gemessenen Spektrallinie entsprach, in der gleichen Zeit wie die zu messende Aufnahme photographiert, die so erhaltene Schwärzungsskale mit den zu messenden Schwärzungen am Kochschen Instrument verglichen.

Vollständig befriedigend ist diese Methode nicht; denn die Fehler infolge der körnigen Struktur der photographischen Platte, die sich in den bekannten Schleierzacken äußert, sind recht erheblich und veranlassen auch bei guten Platten eine Unsicherheit des Photometerausschlages von 1—2 mm; da sich dieser Fehler bei einer Polarisationsmessung, d. h. beim Vergleich zweier Schwärzungen und der zugehörigen Schleierwerte viermal wiederholt, so sind alle im folgenden angeführten Zahlen trotz Mittelbildung über mindestens vier Einzelaufnahmen mit einem Fehler von etwa $\pm 0{,}01$ behaftet, der allein auf die Photometrierung zurückgeht und alle anderen Versuchsfehler wahrscheinlich übersteigt. Eine weitere Steigerung der Genauigkeit wäre nur zu erreichen, wenn die photographische Methode durch ein direkteres Verfahren ersetzt werden könnte.

Mit der beschriebenen Anordnung wurde nun zunächst die Polarisation der H-Strahlen in einem fremden Gas gemessen; als solches wurde der Einfachheit halber Luft gewählt. Die Versuche sind bei zwei Drucken (p_B) im Beobachtungsraum und einer Röhrenspannung $V = 30$ Kilovolt ausgeführt; die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 1

H-Kanalstrahlen in Luft;
Spannung 30000 Volt; Stromstärke 3,5 bzw. 6 Milliamp., $P_0 = 1{,}24$

p_B	0,035	0,006	0,006	
Linie Bande	H_β		H_β	N 4709
Nr. 237a	—		1,11	1,22
237b	1,11		—	—
238	1,10		—	—
239	1,095		—	—
240	1,125		—	—
242	—		1,11	1,25
244	—		1,10	1,24
Mittelwerte der Intensitätsverhältnisse	1,107		1,106	1,236
Polarisation P = . . .	1,12		1,12	1,00

Dabei ist als Polarisation P die Größe $I_\parallel / I_\perp$ bezeichnet, bezogen auf die Polarisation P_0 der optischen Apparatur als Einheit, welche ihrerseits nach dem Vorgang von Stark[1]) durch Erzeugung einer Geisslerrohrentladung am Orte der Kanalstrahlbeobachtung erhalten wurde und hier z. B. 1,24 betrug. Gemessen ist die Linie H_β und die Stickstoffbande 4709; erstere zeigt einen Polarisationswert = 1,12 unabhängig vom Druck, letztere keine Polarisation.

Den umgekehrten Fall: Luftkanalstrahlen in Wasserstoff zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Luftkanalstrahlen in Wasserstoff;
Spannung 30000 Volt; Stromstärke 5—10 Milliamp.

Nr.	p_B	H_β	N 4278
254	0,12	—	0,99
253	0,10	1,02	1,00
250	0,08	1,04	1,00
247	0,08	—	0,99
246	0,04	1,065	1,02
Mittelwert der Polarisation			1,00

1) J. Stark und Lunelund, Ann. d. Phys. 46. S. 68. 1915.

Auch hier ist die Stickstoffbande — es ist jetzt 4278 photometriert, da 4709 überexponiert erscheint — unpolarisiert; H_β zeigt eine geringe Polarisation. Dieser Versuch beweist, daß die Polarisation keine allgemeine Eigenschaft des Kanalstrahles, auch nicht seiner bewegten Intensität ist, vielmehr eine Besonderheit des Wasserstoffs (oder wasserstoffähnlicher Atome?).

Auffallend an diesem Resultat bleibt der sehr geringe Wert der Polarisation gegenüber dem von Stark u. a. gefundenen Werten von H in H_2. Um hier sicher zu gehen, wurde der Versuch mit Wasserstoff als Füllgas wiederholt; er ergab:

Tabelle 3

H in H_2; Stromstärke 5—15 Milliamp.; $p_B = 0{,}05$ mm

Bande	Spannung	Polarisation
Nr. 256	3600	1,37
257	6600	1,34
258	15000	1,32
259	22000	1,30
260	25000	1,24
261	32000	1,11

Die Werte für niedere Spannung entsprechen durchaus denjenigen von Stark, die Abnahme der Polarisation mit wachsender Endladungsspannung rührt — wenigstens teilweise — von der Verstärkung der ruhenden Intensität bei größeren Strahlgeschwindigkeiten[1]) her. Jedenfalls ist der Anschluß an die älteren Beobachtungen durchaus befriedigend, die Polarisation ist auch nach dem Durchgang durch den 10 cm langen Kanal ebenso groß wie hinter der einfachen Lochkathode von Stark; das elektrische Feld vor der Kathode kann also, abgesehen von der Beschleunigung, nicht Ursache für die Polarisation sein.

Die auffallende Verschiedenheit der P-Werte in Luft und H_2 gab nun Anlaß, den H-Strahl in einigen einfachen Gasen[2]) zu untersuchen, zunächst in O_2; Tabelle 4 enthält das Ergebnis.

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39. S. 111. 1912.

2) Während der Untersuchung wurden uns ähnliche Versuche von Hrn. A. Weigl, Prag, bekannt; siehe auch die vorläufige Veröffentlichung in Verh. d. D. Phys. Ges. 1925. S. 47.

Tabelle 4

H in O_2; Stromstärke 5—15 Milliamp.

Bande	Spannung	Polarisation	p_B
Nr. 267	5500	1,18	0,035
265	14000	1,17	0,035
264	20000	1,15	0,035
263	25000	1,16	0,035
262	30000	1,18	0,035
270	5500	1,17	0,015
269	14500	1,15	0,015
268	30000	1,16	0,015

Dasselbe ist bemerkenswert einfach: $P = 1{,}16 \pm 0{,}01$ unabhängig vom Druck und Entladungsspannung.

Bei Stickstoff fand sich dies einfache Ergebnis nicht ganz wieder; vielmehr zeigt sich ein Gang von

$$\left.\begin{array}{l} P = 1{,}18 \text{ bei } 28000 \text{ Volt} \\ \text{bis } P = 1{,}24 \text{ bei } 5500 \text{ Volt} \end{array}\right\} p_B = 0{,}035 \text{ mm}.$$

Es ist aber möglich, daß dieser Gang nur durch eine Beimischung von Wasserstoff aus dem Entladungsraum vorgetäuscht wird. Durch Abstellen der Stickstoffzuströmung wurde festgestellt, daß bei 28000 Volt Entladungsspannung dieser Partialdruck des Wasserstoffs im Beobachtungsraum etwa 5 Proz. des Stickstoffdruckes betrug, bei 5500 Volt etwa 10 Proz. Diese Beimischung kann auf den gefundenen *P*-Wert keinen wesentlichen Einfluß haben, solange derselbe dem Mengenverhältnis einfach proportional ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß gewisse Beimengungen einen stärkeren Einfluß ausüben, als der einfachen Mischungsregel entspricht, d. h. daß die *P*-Werte keinem additiven Gesetz entsprechen. Auf diese Möglichkeit weist auch der sehr auffällige Befund hin, daß der P-Wert für Luft erheblich kleiner als sowohl für N_2 als für O_2 gefunden wurde.

Es wurde auch Hg-Dampf als anregendes Gas versucht, aber ohne Erfolg; auf dem Photogramm erschienen nur die Hg-Linien; H wurde nicht angeregt, solange die Expositionen nicht so verlängert wurden, daß der aus dem Entladungsraum übergetretene Gasrest sich bemerkbar machte. Eine weitere Ausdehnung der Versuche auf seltene oder zusammengesetzte Gase oder Gemische wurde einstweilen unterlassen, um nicht

bei der an sich noch unklaren Erscheinung weitere Verwicklungen aufzusuchen.

Vielmehr wurde als denkbar einfachster Fall der abklingende H-Strahl in möglichst hohem Vakuum untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Pumpe am Beobachtungsraum angesetzt, während der Strahl aus einem 4 mm weiten Kanal mit einer Abschlußplatte aus Aluminium durch einen Schlitz von 4 mm/0,2 mm einfiel. Hierdurch wurde bei einer Pumpleitung von 3,5 cm Weite ein Druckabfall von 0,035 mm im Kanal auf 0,0015 mm im Beobachtungsraum und gleichzeitig eine genügende Lichtstärke erreicht. Durch Abdrosseln des zwischen Pumpe und Apparatur eingeschalteten Hahns konnte der Druckabfall vermindert werden, so daß auch Aufnahmen bei höheren Drucken möglich waren; das Endladungspotential wurde auf 16000 Volt konstant gehalten.

Die Versuche ergaben für den abklingenden Strahl, 5 mm hinter dem Schlitz gemessen, $P_5^{1,5} = 1{,}05$, also eine sehr geringe Polarisation, die wohl auf Neuanregung in dem Gasrest zurückzuführen ist. Um dieses Ergebnis sicherzustellen, wurden noch folgende Zusatzmessungen ausgeführt:

1. Die Lichtstärke des Strahles fiel auf den vierten Teil ihres Wertes, wenn man mit dem Beobachtungspunkt dem Strahl entlang 20 mm vom Spalt wegging.

2. Die Polarisation betrug an dieser Stelle $P_{25}^{1,5} = 1{,}17$.

3. Beim Druck $p_B = 0{,}008$ mm erhielt man an der oberen Stelle $P_5^8 = 1{,}11$, an der unteren $P_{25}^8 = 1{,}25$.

Da die Intensität der Neuanregung I_N vom Ort unabhängig, die der Abklingung I_A proportional $e^{\frac{-ax}{v}}$ ist, was bei der gewählten Strahlgeschwindigkeit für 20 mm Abstand ungefähr $^1/_8$ wird, so erhält man aus 1. $\dfrac{I_N + I_A}{I_N + \dfrac{I_A}{8}} = 4$, also

$I_A = 6\, I_N$ bei $p_B = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm an der Stelle 5,
$I_A = {}^6/_8\, I_N$ bei $p_B = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm an der Stelle 25.

Setzt man noch die Intensität der Neuanregung dem Druck proportional, so kommt hinzu:

$I_A = {}^6/_5\, I_N$ bei $p_B = 8 \cdot 10^{-3}$ mm an der Stelle 5,
$I_A = {}^6/_{40}\, I_N$ bei $p_B = 8 \cdot 10^{-3}$ mm an der Stelle 20.

Ist das Licht des abklingenden Strahles tatsächlich unpolarisiert, so müssen alle anderen P-Werte durch eine einfache Mischungsregel berechnet werden können. Man erhält zunächst als reine Polarisation der Neuanregung aus:

$$P_{25}^{8} = \frac{p + {}^6/_{40}}{1 + {}^6/_{40}},$$
$$P = 1{,}28$$

und ebenso berechnet $P_5^8 = 1{,}04$ gegenüber 1,05 beobachtet,
„ $P_5^8 = 1{,}13$ „ 1,11 „
„ $P_{25}^{1,5} = 1{,}17$ „ 1,17 „

Die Kontrollmessungen führen also nicht zu Widersprüchen. Hält man nach diesem Ergebnis daran fest, daß der abklingende Strahl unpolarisiertes Licht aussendet (was allerdings mit kürzlich von E. Rupp[1]) veröffentlichten Beobachtungen gar nicht stimmt), so wird man dazu gedrängt, die polarisierte Emission nur dem Anfang des Leuchtprozesses zuzuschreiben und ein Verschwinden der Polarisation im weiteren Verlauf anzunehmen. Da aber bei höherem Gasdruck, wo man die Polarisation aus allen Teilen des Leuchtvorgangs gemittelt mißt, Werte bis über 1,4 in Wasserstoff herauskommen, so ergeben Überschlagsrechnung nach jeder vernünftigen Annahme für den Zeitpunkt des Verschwindens der Polarisation Werte von mindestens der halben Abklingungszeit, oder bei obigen Versuchen von mindestens 5 mm Abstand vom Ursprung der Anregung. Es wäre also vielleicht möglich, durch Messungen möglichst nahe unter dem Kathodenspalt, diese abklingende Polarisation noch nachzuweisen.

Deshalb wurde der Beobachtungspunkt an den Kathodenspalt bis auf 2 mm herangerückt. Dies ist die geringste Entfernung, in welcher die Bilder noch frei von Beugungserscheinungen am Kathodenrand sind, die natürlich durchaus vermieden werden müssen. Um den Abstand dieses Beobachtungspunktes vom Ursprung der Anregung zu erhalten, ist hierzu die Dicke der Abschlußplatte zu addieren, ferner die

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 79. S. 32. 1926.

Entfernung des Mittelpunktes der Anregung von dieser Abschlußplatte, die zu rund 2 mm berechnet wurde. Man befindet sich also bei dieser letzten Beobachtung ungefähr an der Stelle der halben Abklingungsweglänge, an welcher nach obigem Überschlage ein Wiederansteigen der Polarisation gerade beginnen sollte.

Der Versuch ergab: $P_2^{1,5} = 1{,}06$,
während sich nach der früheren Mischungsregel, also unter der Annahme noch unpolarisierter Abklingung $P_2^{1,5} = 1{,}03$ berechnet.

Aus diesen beiden Zahlen weitergehende Schlüsse zu ziehen, wäre gewagt, vielmehr wird man sich mit der Erkenntnis bescheiden müssen, daß es unmöglich ist, nahe genug an den Austrittsspalt heranzukommen, um den abklingenden Strahl noch im ersten Stadium des Leuchtens zu fassen.

Ein weiteres Vordringen in dieses Gebiet wird durch Wiederaufnahme des Versuches der magnetischen Beeinflussung der Polarisation mit einer abgeänderten Anordnung versucht werden.

Aus den beschriebenen Versuchen kann als bedeutsam für die Erklärung der Erscheinung geschlossen werden:

Die Polarisation der Kanalstrahlen ist in erster Linie von der Natur der *beiden* ineinander geschossenen Gase abhängig; in der Abklingung, d. h. bei Abwesenheit eines anregenden Gases, fehlt sie überhaupt.

Hrn. Geheimrat W. Wien sagen wir unseren besten Dank für die Überlassung eines Prismas und die freundliche Erlaubnis, unsere Photogramme am Kochschen Photometer des Physikalischen Instituts München ausmessen zu dürfen.

Schloß Planegg, den 13. September 1926.

(Eingegangen 16. September 1926)

3. *Über die Querschnittskurve des Chlorwasserstoffes gegenüber langsamen Elektronen und ihren Vergleich mit der Argonkurve;* von *Ernst Brüche*

Inhalt: 1. Problemstellung. — 2. Meßmethode. — 3. Vakuumtechnische Schwierigkeiten. — 4. Meßergebnisse. — 5. Vergleich zwischen der HCl- und der Ar-Kurve. — Zusammenfassung.

1. Problemstellung

Es liegt die Vermutung nahe, daß das von Hrn. Ramsauer[1]) gefundene charakteristische Verhalten der Edelgasmoleküle Ne, Ar, Kr, X gegenüber freien Elektronen durch die *Außen*elektronen der Moleküle bedingt ist, und daß der Ähnlichkeit im Bau der Edelgasmoleküle mit ihren das Molekül nach außen abgrenzenden Achterschalen die Ähnlichkeit der Querschnittskurven entspricht. Ist diese Vermutung richtig, so würden auch gasförmige Verbindungen mit acht Elektronen in der Außenschale ähnliche Kurven wie die Edelgase erwarten lassen. Für die experimentelle Nachprüfung dieser Vermutung kommen in erster Linie die Halogenwasserstoffe in Betracht, deren Kurvenfestlegung und nachfolgender Kurvenvergleich mit den entsprechenden Edelgasen daher lohnend erscheint. Durch den Vergleich werden folgende drei Fragen unmittelbar zu beantworten sein:

a) Zeigt die Kurve des Halogenwasserstoffes dem allgemeinen Kurvencharakter nach Ähnlichkeit mit der des entsprechenden Edelgases?

b) Zeigt sich an der Kurve des Halogenwasserstoffes ein Einfluß des hinzugetretenen Wasserstoffes etwa an einer Auf-

1) C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921; 66. S. 546. 1921; 72. S. 345. 1923.

prägung des charakteristischen Wasserstoffmaximums[1]) bei kleinster Geschwindigkeit?

c) Welche Unterschiede bestehen im einzelnen zwischen der Halogenwasserstoffkurve und der des entsprechenden Edelgases?

Zur Beantwortung der oben aufgeführten Fragen schien die Untersuchung des *Chlor*wasserstoffes besonders günstig zu sein. Erstens steht neben dem Chlor im periodischen System das charakteristische Argon, ferner ist von allen Halogenwasserstoffen der Chlorwasserstoff der experimentellen Untersuchung wohl am leichtesten zugänglich.[2])

Trotzdem waren die experimentellen Schwierigkeiten, welche bei den Querschnittsuntersuchungen an sich schon nicht gering sind, bei Chlorwasserstoff schon so groß, daß die Fehlergrenzen der Kurve weit größer sind, als man es bei den bisherigen Messungen an den Edelgasen, H_2 und N_2, gewohnt ist. Es wird sich jedoch zeigen, daß auch bei Berücksichtigung der weiten Fehlergrenzen die Beantwortung der oben aufgestellten Fragen in den Hauptpunkten möglich ist.

2. Meßmethode

Die Messung wurde nach derjenigen Methode, welche ich auch zur Durchmessung von Wasserstoff und Stickstoff in fast gleicher Weise angewandt habe, ausgeführt.[3]) Es kann daher auf die dort ausführlich gegebene Beschreibung der gesamten Anordnung, des Meßganges, der Fehlerquellen, der Auswertung usw. verwiesen werden, so daß hier nur eine kurze

---

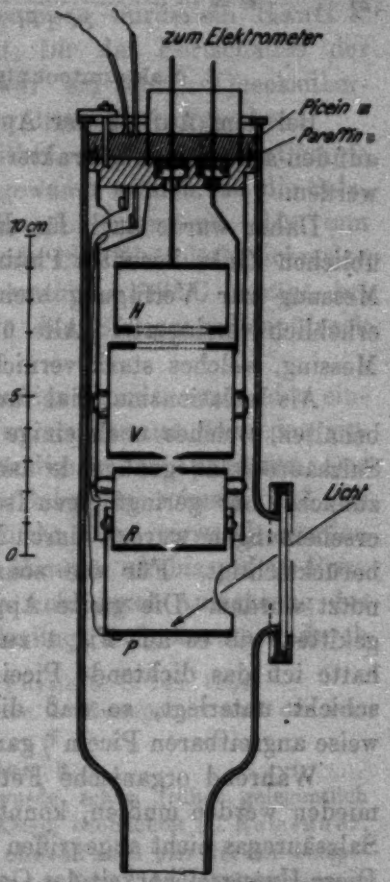
1) E. Brüche, Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926.

2) Außerdem war beabsichtigt gewesen, das Additionsproblem von HCl gegenüber H_2 und Cl_2 zu untersuchen (vgl. S. 26, Anm. 1). Diese Absicht mußte aber aufgegeben werden. Es zeigte sich nämlich, daß schon HCl, das an sich leichter als Cl_2 zu behandeln ist, an der Grenze der Untersuchungsmöglichkeit liegt.

3) Die vorliegende Arbeit wurde zeitlich früher ausgeführt als die zitierte H_2-N_2-Arbeit (vgl. S. 26, Anm. 1). Daher war die elektrische Anordnung noch nicht in allen Punkten sehr günstig gestaltet gewesen. (Nicht sehr tiefer Käfig; ungünstige Beschleunigungsanordnung, daher leicht Intensitätsmangel . . .)

Darstellung der methodischen Grundlage und Beschreibung der eigentlichen Meßapparatur unter besonderer Berücksichtigung der Abweichungen gegenüber der früher beschriebenen Anordnung notwendig ist.

Die Meßapparatur ist in ihren wirklichen Ausmaßen in Fig. 1 dargestellt. Das durch ein Quarzfenster schräg von der Seite her auf die mit berußtem Platinblech belegte Metallplatte *P* fallende ultraviolette Licht einer Quarzquecksilberlampe löst Elektronen aus, die durch die zwischen *P* und *R* angelegte Spannung auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht werden. Der durch das Blendensystem *R* hindurchgegangene Strahl ist geometrisch scharf begrenzt. Er tritt nun in den durch Netze abgeschlossenen Vorderkäfig *V*, der als Durchgangskäfig ausgebildet ist, und von diesem dann in den hinteren Käfig *H*. Die Käfige *V* und *H* können zusammen und einzeln ans Elektrometer gelegt werden, so daß man die in beide Käfige gelangende Anfangsintensität J_0 und die in den hinteren Käfig gelangende Intensität *J* messen kann, die der Elektronenstrahl nach Durchlaufen des Weges *l* noch hat. Der Weg *l* ist in erster Annäherung durch die Länge des Durchgangskäfigs *V* gegeben. Ein der Strahlgeschwindigkeit nahekommendes hohes Gegenfeld (Gegenfeld = Beschleunigungsfeld — 1,5 Volt) sorgt dafür, daß die absorbierten, die in der Geschwindigkeit reduzierten und die stark abgelenkten Elektronen nicht in die Meßkäfige gelangen können.



Versuchsrohr mit Meßapparatur
Fig. 1

Aus dem Absorptionsgesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha l p}, \tag{1}$$

in welchem p den Druck bedeutet, folgt für den Querschnitt α der Gasmoleküle eines Kubikzentimeters bei 1 mm Druck:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\ln\left(\frac{J}{J_0}\right)_1 - \ln\left(\frac{J}{J_0}\right)_2}{p_2 - p_1} \text{ [cm}^2\text{/cm}^3 \text{ bei 1 mm]}. \tag{2}$$

3. Vakuumtechnische Schwierigkeiten

Bei dem Aufbau der Apparatur mußte größte Rücksicht auf den aggressiven Charakter des Chlorwasserstoffes genommen werden.

Daher wurde auch für die lichtelektrische Platte statt des üblichen Zinks berußtes Platin benutzt, wodurch sich die zur Messung zur Verfügung stehende Elektronenintensität leider erheblich verringerte. Alle übrigen Metallteile bestanden aus Messing, welches stark vernickelt worden war.

Als Isolationsmaterial für die Käfige wurde Bernstein beibehalten, welches noch einige Wochen nach dem erstmaligen Salzsäureeinlaß genügende Isolationseigenschaften zeigte. Die zunächst nur geringfügigen Isolationsverluste bzw. Rückstandserscheinungen wurden durch Nullversuche gemessen und dann berücksichtigt. Für die sonstigen Isolationen war Glas benutzt worden. Die ganze Apparatur war in ein Glasrohr eingekittet, wie es aus Fig. 1 zu ersehen ist. An den Kittstellen hatte ich das dichtende Picein zunächst mit einer Paraffinschicht unterlegt, so daß die Salzsäure mit dem möglicherweise angreifbaren Picein[1]) gar nicht direkt in Berührung kam.

Während organische Fette in der Apparatur ganz vermieden werden mußten, konnte Quecksilber, das von trockenem Salzsäuregas nicht angegriffen wird[2]), ausgiebig benutzt werden. Diese Unangreifbarkeit des Quecksilbers gab zunächst die Möglichkeit das Mc Leod als Druckmesser beizubehalten. Ferner konnte Quecksilber zur Unterbrechung von Rohrleitungen benutzt werden, indem an Stelle der üblichen gefetteten Hähne Barometerverschlüsse verwandt wurden. In die Pumpleitung

1) B. Walter, Ann. d. Phys. 18. S. 860. 1905.
2) F. A. Henglein, Ztschr. f. Physik 18. S. 64. 1923.

war außer einem Barometerverschluß zwischen diesem und der Pumpe noch ein mit Vaseline gefetteter Hahn eingeschmolzen worden, welcher von dem Barometerverschluß durch ein Kühlrohr getrennt war. Die Gaseinfüllung geschah, ohne daß das Gas mit Fetten in Berührung gekommen war, mit einer von mir früher beschriebenen Einrichtung.[1])

Als Pumpe zum ersten Auspumpen wurde ein Hanff & Buestsches Glasaggregat benutzt; für das Fortschaffen der Salzsäure aus der Apparatur war ein durch Quecksilberverschluß abtrennbares Kohleabsorptionsrohr vorgesehen.

Ein Ausfrieren der Quecksilber- und sonstigen Dämpfe mit flüssiger Luft durfte nicht angewandt werden, da die Salzsäure bei der Temperatur der flüssigen Luft nur noch $\sim 10^{-3}$ mm Dampfdruck hat.[2]) Dagegen wurde eine Petroläther-schmelze mit Erfolg verwandt, deren Temperatur — 142° C beträgt, bei welcher Temperatur die Salzsäure den Sättigungsdampfdruck von ~ 4 mm besitzt.[3])

Wenn so auch eine vollständige Kondensation des eingefüllten Gases vermieden wurde, so verschwand doch das eingelassene Gas mit der Zeit vollständig in der Apparatur. Das Verschwinden des Gases erfolgte dabei so schnell, daß die Apparatur in dieser Ausführung nicht hätte verwandt werden können; so sank der Druck in 15 Minuten oft bis auf 10 Proz. hinunter. Diese Erscheinung, die wohl durch Anlagerung des Gases an die freien Oberflächen bedingt ist[4]), konnte dadurch

1) E. Brüche, Ztschr. f. techn. Physik 5. S. 142. 1924.

2) F. A. Henglein, vgl. S. 28, Anm. 2. Extrapoliert nach den dort angegebenen Werten für festes HCl.

3) F. A. Henglein, vgl. S. 28, Anm. 2.

4) Eine ähnliche Erscheinung wurde schon früher gelegentlich einer Untersuchung gleicher Art bei Xenon beobachtet (C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 72. S. 346, Anm. 1923), obwohl auch hier der zur Temperatur der Kühlung gehörige Dampfdruck den Druck des hineingelassenen Gases bei weitem überstieg. — Besonders bemerkenswert ist noch, daß in beiden Fällen die gekühlte Glaswand an der Festnahme des HCl besonders beteiligt war, indem nach Entfernen des Kühlgefäßes wieder eine Erhöhung des Druckes eintrat (vgl. Fig. 2). Eine bestimmte Vermutung über den Grund dieser Erscheinung teilte mir Hr. Geheimrat Haber mit, wofür ich ihm auch hier bestens danke. „Das Glas als Silicat ist gegen $HCl + H_2O$ immer ein wenig labil und seine Oberfläche bekanntlich sehr schwer so vollständig zu entwässern, daß diese Gefahr der Bildung von $HCl + H_2O$ vollständig schwindet."

wesentlich verringert werden, daß an die Apparatur eine große Glaskugel von 60 Liter Inhalt angeschmolzen wurde, die das Volumen der Apparatur im Verhältnis zur Wandfläche außerordentlich vergrößerte. Der auch jetzt noch vorhandene Druckverlust betrug, wie es z. B. auch aus Fig. 2 zu ersehen ist, — in 30 Minuten — rund 15 Proz., also $\sim {}^1/_{10}$ gegen vorher.

Die Richtigkeit der Mc Leod-Messungen setzte die Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes voraus. Zur Nachprüfung wurden entsprechende Versuche ausgeführt, indem für verschiedene Größe der in der geschlossenen Kapillaren abgegrenzten Volumina das Boylesche Produkt auf seine Konstanz geprüft wurde. Es ergaben sich Abweichungen von einigen Prozent. Diese Fehlerquelle wurde bei der Messung durch Abgrenzen möglichst großer Volumina klein gehalten. Der dann noch vorhandene Einfluß auf unsere Messungen ist innerhalb der sonstigen Fehlerquellen ohne Bedeutung.

4. Meßergebnisse

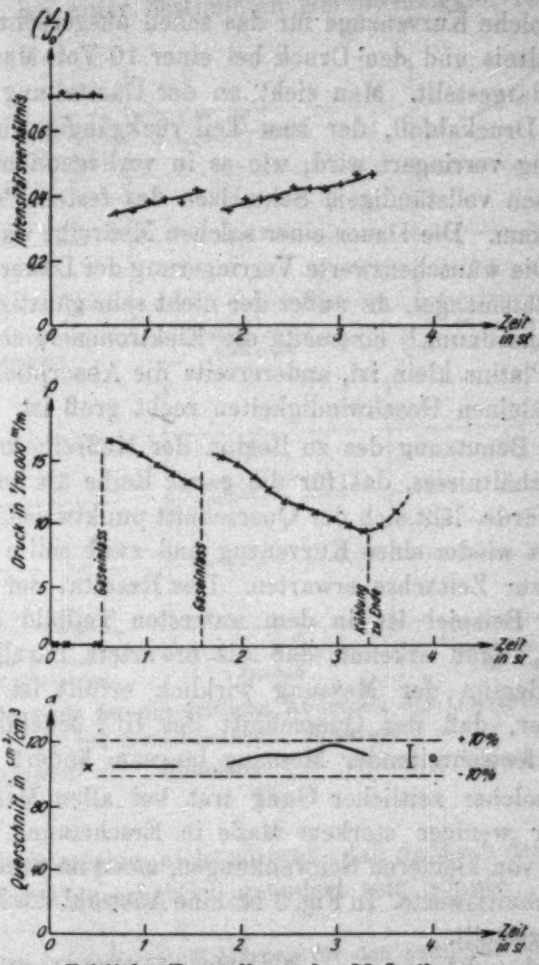
Das benutzte HCl-Gas wurde durch Einwirkung von chemisch reiner Schwefelsäure auf Kahlbaumsches Chlornatrium hergestellt.[1]) Der Abschlußhahn des Entwicklungsgefäßes war mit Phosphorpentoxyd geschmiert worden. Vor der Einfüllung des entwickelten Gases in die Vorratsflaschen wurde es durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und so gereinigt und vorgetrocknet.

Vor Beginn der HCl-Messungen wurden zunächst an beiden Käfigen Gegenspannungskurven aufgenommen, welche die genügende Definiertheit des Strahles die Geschwindigkeit betreffend erkennen ließen. Aus ihnen ergab sich die Geschwindigkeitskorrektion, die wegen der Anfangsverteilung der Elektronen und des Kontaktpotentials zwischen Ruß und Nickel zu berücksichtigen ist, zu 0,5 Volt, so daß gilt: Strahlgeschwindigkeit = Beschleunigungsspannung + 0,5 Volt. Die Brauchbarkeit der Apparatur wurde unmittelbar dadurch geprüft, daß einige Punkte der Argonquerschnittskurve nachgemessen wurden.

---

1) Vgl. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, S. 52. 1920.

Zur Bestimmung jedes Querschnittspunktes der endgültigen HCl-Kurve wurde eine aus zwei Teilen bestehende Meßreihe aufgenommen. Zunächst wurde das Vakuumverhältnis $\left(\frac{J}{J_0}\right)_{\text{Vakuum}}$



Zeitliche Darstellung der Meßreihe 6
Fig. 2

durch mehrere Einzelmessungen (meist 5) bestimmt. Dann wurde Gas bis zu einem Druck von ungefähr $^{25}/_{10000}$ eingelassen und das Gasverhältnis unter Benutzung des beschriebenen selbständigen Druckabfalls mehrfach (3 bis 15mal) bestimmt. Dazu wurde in fortlaufender Folge Druck p, An-

fangsintensität J_0, Endintensität J, wieder Druck p usw. gemessen. Trägt man diese drei zeitlich nacheinander gemessenen Größen über der Zeit auf, so erhält man Kurvenzüge, aus denen sich nun zeitlich zusammengehörige Punkte interpolieren lassen. Solche Kurvenzüge für das schon ausgerechnete Intensitätsverhältnis und den Druck bei einer 10 Volt-Messung sind in Fig. 2 dargestellt. Man sieht an der Darstellung den selbständigen Druckabfall, der zum Teil rückgängig wird, sobald die Kühlung verringert wird, wie es in vorliegendem Beispiele zufällig nach vollständigem Schmelzen des festen Petroläthers zustande kam. Die Dauer einer solchen Meßreihe war recht erheblich. Die wünschenswerte Verringerung der Dauer scheiterte an Intensitätsmangel, da außer der nicht sehr günstigen geometrischen Anordnung[1]) einerseits die Elektronenergiebigkeit des berußten Platins klein ist, andererseits die Absorption der HCl auch bei kleinen Geschwindigkeiten recht groß ist.

Unter Benutzung des zu Beginn der Meßreihe bestimmten Vakuumverhältnisses, das für die ganze Reihe als konstant betrachtet wurde, läßt sich der Querschnitt punktweise errechnen. Man erhält wieder einen Kurvenzug und zwar sollte man eine Parallele zur Zeitachse erwarten. Das Resultat der Rechnung für unser Beispiel ist in dem untersten Teilbild der Fig. 2 dargestellt. Man erkennt, daß die erwartete Parallelität nur für den Beginn der Messung wirklich erfüllt ist. Das bedeutet aber, daß der Querschnitt des HCl scheinbar seinen Wert mit fortschreitender Messung langsam ändert.

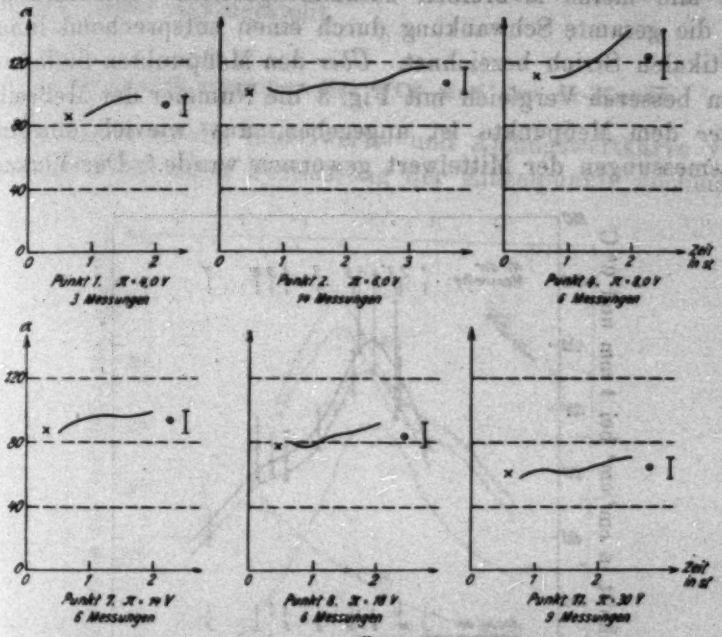
Ein solcher zeitlicher Gang trat bei allen Meßreihen in mehr oder weniger starkem Maße in Erscheinung und zwar, abgesehen von kleineren Schwankungen, meist im Sinne steigender Querschnittswerte. In Fig. 3 ist eine Auswahl der Messungen zusammengestellt.

Zunächst könnte man den Grund dieser zeitlichen Abhängigkeit in der langen Dauer der Messung vermuten, während der sich das vorher gemessene Vakuumverhältnis geändert haben könnte. Daß diese Vermutung nicht richtig ist, wurde dadurch bewiesen, daß bei einzelnen Reihen am Schluß die Vakuummessung wiederholt wurde. Auch bei Berücksichtigung

1) Vgl. S. 26, Anm. 3.

des meist nur sehr geringfügig veränderten Wertes blieb der Gang bestehen.

Der beschriebene zeitliche Gang in den Meßwerten, dessen Erklärung[1]) und Beseitigung nicht gelang, ist zwar gegenüber den bei anderen Gasen auftretenden Streuungen der Einzelmessungen bei einer bestimmten Geschwindigkeit recht merk-



Beispiele für die zeitliche Änderung des Querschnitts bei fortschreitender Messung: $\alpha = f(t)$

Anfangswert × Mittelwert ⊙ Gesamte Schwankung I

Fig. 3

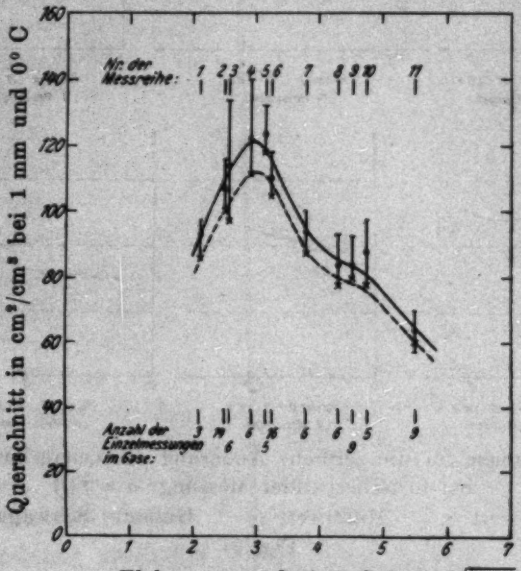
lich, doch immerhin nicht so groß, daß dadurch der allgemeine Kurvencharakter erheblich geändert sein könnte.

---

1) Eine *befriedigende* Erklärung für den zeitlichen Gang der Querschnittskurve kann nicht gegeben werden. Vielleicht handelt es sich um Reaktionen (vgl. auch S. 29, Anm. 4) etwa mit den trotz aller Sorgfalt in der Apparatur doch noch vorhandenen Dampfrückständen. Dafür spricht, daß sich nach einigen Wochen in den der Meßapparatur zunächstliegenden Schenkeln der Quecksilberhähne Beschläge an der Rohrwand zeigten. Wäre diese Vermutung richtig, so würde den Anfangswerten der Meßreihe gegenüber den Mittelwerten der Vorzug gebühren.

Für die weitere Darstellung kann man nun entweder die Mittelwerte der Meßreihen (⊙) oder die Anfangswerte (×) nach Ausgleich der kleinen, durch Messungsgenauigkeiten bedingten Streuungen als Querschnitte wählen, wodurch kleine Unterschiede in der Höhenlage der Kurve bedingt sind.

In Fig. 4 sind diese beiden Werte nach Reduktion auf 0° C für alle meine Meßreihen zusammengestellt. Wie in Fig. 3 ist die gesamte Schwankung durch einen entsprechend langen vertikalen Strich bezeichnet. *Über* den Meßpunkten findet sich zum besseren Vergleich mit Fig. 3 die Nummer der Meßreihe; *unter* dem Meßpunkte ist angegeben, aus wieviel einzelnen Gasmessungen der Mittelwert gewonnen wurde. Der Versuch,



Querschnittskurve des Chlorwasserstoffs
Kurve der Anfangswerte – – × – – × – –
Kurve der Mittelwerte —⊙—⊙— –

Fig. 4

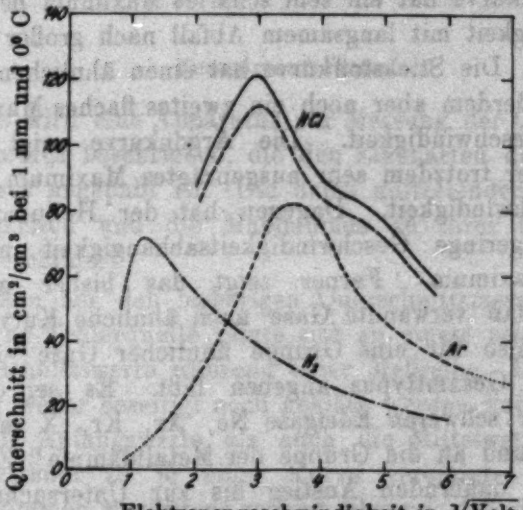
auch einige Punkte unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ zu erhalten, schlug infolge der zu klein werdenden Elektronenintensität (3 mm Ausschlag bei 2 Minuten Belichtung) fehl.

Die Querschnittskurve zeigt — sei es nun, daß man die Mittelwerte, sei es, daß man die Anfangswerte benutzt — ein

deutliches Maximum, wie es auch schon unmittelbar aus den Teilbildern der Fig. 3 hervorgeht (erste Horizontalreihe: wachsende α, zweite Horizontalreihe: abnehmende α). Es bleibt auch dann erhalten, wenn man den Gang in den einzelnen Meßreihen möglichst ungünstig in Rechnung zieht. Ob dagegen die bei $\sim 4\sqrt{\text{Volt}}$ angedeutete Einbuchtung der Kurve reell ist, bleibe dahingestellt.

5. Vergleich zwischen der HCl- und der Ar-Kurve

In Fig. 5 ist die Mittelwerts- und Anfangswertkurve von Chlorwasserstoff unter Fortlassung der Einzelpunkte nochmals



Vergleich der Querschnittskurven von:

Chlorwasserstoff { Anfangswertskurve – – – – – –
Mittelwertskurve ————————

Argon nach Ramsauer ————————

Wasserstoff nach Brüche –·—·—·—

Fig. 5

aufgezeichnet worden. Dazu sind die Kurven von Argon und Wasserstoff zum direkten Vergleich eingetragen. Die Resultate dieses Vergleichs beantworten die eingangs aufgestellten Fragen und lassen sich diesen Fragen entsprechend zu folgenden Hauptpunkten zusammenfassen:

a) Die HCl- und die Ar-Kurve haben einen ähnlichen Charakter, indem beide Kurven ein stark ausgeprägtes Maximum bei nicht sehr verschiedener Geschwindigkeit zeigen.

b) Ein Einfluß der H_2-Kurve auf die HCl-Kurve ist — jedenfalls im Bereiche der Untersuchung — nicht festzustellen.

c) Im einzelnen zeigt der Vergleich, daß die HCl-Kurve überall *über* der Ar-Kurve liegt und daß das HCl-Maximum gegenüber dem Ar-Maximum geringfügig nach kleinerer Geschwindigkeit verschoben ist.

Zu a). Die Querschnittskurven der bisher untersuchten Gase zeigen sehr voneinander abweichende Formen: Die Wasserstoffkurve hat ein sehr scharfes Maximum bei kleinster Geschwindigkeit mit langsamem Abfall nach großer Geschwindigkeit hin. Die Stickstoffkurve hat einen ähnlichen Anfangsverlauf, außerdem aber noch ein zweites flaches Maximum bei höherer Geschwindigkeit. Die Argonkurve zeigt ein sehr breites, aber trotzdem sehr ausgeprägtes Maximum, bei mittlerer Geschwindigkeit. Dagegen hat der Heliumquerschnitt nur eine geringe Geschwindigkeitsabhängigkeit mit einem flachen Maximum. Ferner zeigt das bisher gesammelte Material, daß verwandte Gase auch ähnliche Kurven haben, daß sich also für eine Gruppe ähnlicher Gase ein charakteristischer Gesamttypus angeben läßt. Es sei da an die Gruppe der schweren Edelgase Ne, Ar, Kr, X mit breitem Maximum und an die Gruppe der Metalldämpfe[1]) Zn, Cd, Hg mit einem dauernden Anstieg bis zur Untersuchungsgrenze ($\sim 0{,}5\sqrt{\text{Volt}}$) erinnert. Nach alledem wird man die Ähnlichkeit zwischen der HCl- und der Ar-Kurve mit Recht als bemerkenswert ansehen können.

Zu b). Bei additiver Zusammensetzung der Absorptionsfähigkeit zweier Gase beim Eingehen einer Verbindung müßte der starke Anstieg der H_2-Kurve zwischen $3\sqrt{\text{Volt}}$ und $2\sqrt{\text{Volt}}$ an der HCl-Kurve entsprechend zur Geltung kommen, während die HCl-Kurve gerade in diesem Bereich einen Abfall zeigt. Das gleiche Resultat erhält man übrigens auch

1) R. B. Brode, Proc. Royal Soc. A. 109. S. 397. 1925.

beim Vergleich der H_2-Kurve mit der Brodeschen CH_4-Kurve.[1]) Die CH_4-Kurve fällt nach Erreichung eines Maximums bei $\sim 3\sqrt{\text{Volt}}$ bis zur Untersuchungsgrenze ($\sim 1\sqrt{\text{Volt}}$) stetig ab, ohne auch nur eine geringe Andeutung des gerade in diesem Gebiete liegenden Anstiegs der H_2-Kurve zu zeigen. Aus diesen Vergleichen wird man vermuten können, daß die H_2-Kurve lediglich für das H_2-*Molekül* charakteristisch ist.

Zu c). Über die Bedeutung, welche die kleineren Abweichungen der HCl- von der Ar-Kurve haben, läßt sich — soweit sie überhaupt quantitative Bedeutung haben — bei der heutigen Unkenntnis des physikalischen Vorganges, der den Kurven zugrunde liegt, noch nichts aussagen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Apparatur zur Messung der Querschnittskurve von HCl beschrieben, die den Eigenarten dieses aggressiven Gases angepaßt ist. Die dabei auftretenden besonderen Schwierigkeiten und die Maßnahmen zu ihrer Überwindung werden geschildert.

2. Eine bei den bisherigen Querschnittsmessungen nicht aufgetretene Fehlerquelle zeigte sich an einem zeitlichen Gang der Querschnittswerte während einer Meßreihe. Da diese Erscheinung weder beseitigt noch geklärt werden konnte, wurden sowohl die Anfangswerte als auch die Mittelwerte der Meßreihen getrennt zu je einer Kurve vereinigt. Die beiden Kurven stimmen wenigstens so weit überein, daß der *Charakter* der HCl-Kurve trotz dieser Fehlerquelle wohl als gesichert gelten kann.

3. Der Vergleich zwischen der HCl- und der Ar-Kurve läßt sich zu folgenden Hauptpunkten zusammenfassen:

a) Die HCl- und die Ar-Kurve haben einen ähnlichen Charakter, indem beide Kurven ein stark ausgeprägtes Maximum bei nicht sehr verschiedener Geschwindigkeit zeigen.

b) Ein Einfluß der H_2-Kurve auf die HCl-Kurve ist — jedenfalls im Bereiche der Untersuchung — nicht festzustellen.

---

1) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

4. Unter der Voraussetzung, daß es sich hier nicht um einen zufälligen Einzelfall handelt, könnte man nach dem Vergleich der Querschnittskurven von HCl und Ar vermuten, daß für den Charakter der Querschnittskurve einer Verbindung nicht die Zusammensetzung des Moleküls aus bestimmten Atomen, sondern allein die Anzahl der Elektronen in der Außenhülle maßgebend ist.

Wie in meiner oben zitierten Arbeit, spreche ich auch hier Hrn. Prof. Ramsauer und der Helmholtz-Gesellschaft meinen besten Dank aus.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut d. Technischen Hochschule, im August 1926.

(Eingegangen 20. September 1926)

4. *Absorptionsspektren der Alkalihalogenide in wässeriger Lösung und im Dampf;* von *L. A. Müller*

(Hierzu Tafel I und II)

I. Absorption in Lösung

1. Einleitung

Die Absorption der Alkalihalogenide in Lösung ist schon untersucht von Brannigan und Macbeth[1]), welche für das Anion charakteristische Absorptionsmaxima im nahen Ultraviolett fanden. Da diese Maxima sich im Gang der Refraktion indessen gar nicht bemerkbar machen, erschien eine Nachprüfung dieser Frage erwünscht. Im Gegensatz zu diesen genannten Autoren wurde eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum angewandt, da bei diskontinuierlichem Grundspektrum Einzelheiten im Absorptionsspektrum leicht entgehen können. Die Untersuchung beschränkte sich nach einer mit Hrn. Prof. Fajans getroffenen Verabredung auf den Vergleich der verschiedenen Salze bei gleicher molarer Konzentration ($^1/_2$normal), da die Abhängigkeit von der Konzentration Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden wird.

Für die Messung ultravioletter Lichtintensitäten kommt im wesentlichen nur die Verwendung der lichtelektrischen Zelle[2]), oder die photographisch-photometrische Methode in Frage, erstere empfiehlt sich im vorliegenden Falle nicht, darum wurde der zweite Weg gewählt.

---

1) P. Brannigan u. A. Macbeth, Journ. of the Chemikal Society 109 (II). S. 1277. 1916.

2) H. v. Halban u. K. Siedentopf, Zeitschr. f. phys. Chemie 100. S. 208. 1922.

2. Beschreibung der Versuchsanordnung

a) Aufnahme des Absorptionsspektrums der Lösung und Vergleich mit dem des Lösungsmittels. (Strahlengang 1)

α) Lichtquelle

Als Lichtquelle L_1 dient ein kondensierter Aluminiumfunken, der unter Wasser übergeht.[1]) Das von der Funkenstrecke L_1 ausgehende Licht wird durch eine Sammellinse O_1 parallel gemacht (für eine mittlere Wellenlänge), durchsetzt so einen der abwechslungsweise in den Strahlengang geschobenen Absorptionströge A_1 (Lösung) oder A_2 (Lösungs-

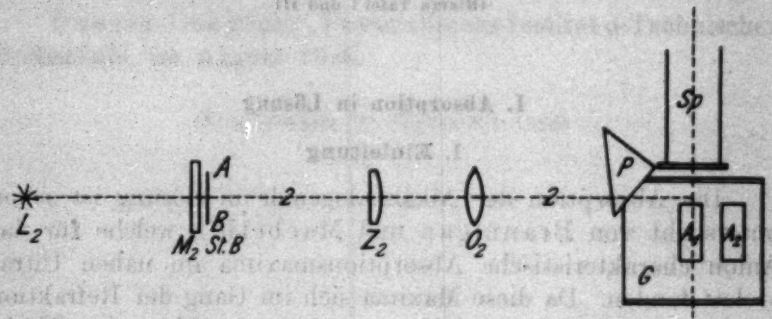


Fig. 1

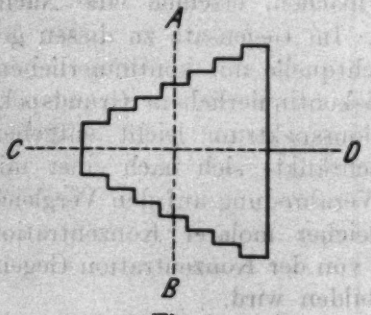


Fig. 1a

mittel) und gelangt ins Spaltrohr *Sp* des Spektrographen. Zwischen den Aufnahmen mit Trog A_1 und Trog A_2 darf sich die von L_1 emittierte Lichtintensität nicht ändern. Dazu werden alle Betriebsbedingungen der Funkenstrecke (Stromstärke im Funken, Funkenlänge) möglichst konstant gehalten.

1) Beschreibung vgl. E. v. Angerer u. G. Joos, Ann. der Phys. 74. S. 745. 1924.

β) Die Absorptionsgefäße

Um die Absorptionsspektren von Lösung und Lösungsmittel rasch nacheinander photographieren zu können, werden je zwei von der Firma Steinheil, München, auf gleiche Länge geschliffene Absorptionströge verwendet, die, mit den zu vergleichenden Flüssigkeiten gefüllt, nacheinander an dieselbe

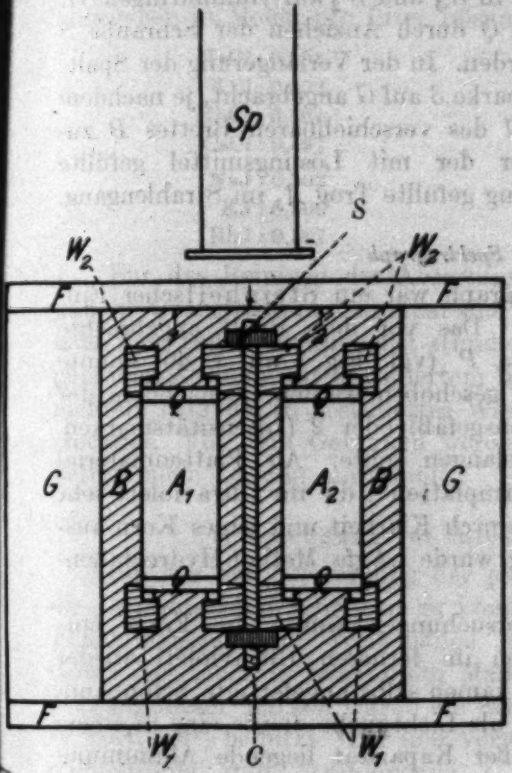


Fig. 2

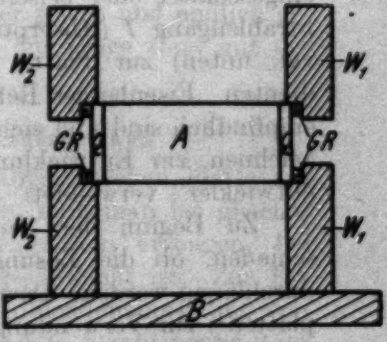


Fig. 3

Stelle des Strahlenganges vor den Spalt des Spektrographen gebracht werden. Zwei Paare von Trögen werden benutzt, es sind dies mit Einfüllansätzen versehene Glasrohrstücke von 19 mm lichter Weite und 120 bzw. 19,75 mm Länge, sie werden beiderseits verschlossen durch kreisrunde Quarzplatten, welche angepreßt werden.

Die Art der Befestigung und der Verschiebung vor dem Spalt zeigt Fig. 2, Fig. 3 ist eine Seitenansicht des Trogstativs.

Auf dem mit dem Spaltrohr *Sp* des Spektrographen starr verbundenen Grundbrett *G* ist zwischen zwei Führungsleisten *FF* das Brett *B* in der Richtung senkrecht zur Spaltrohrachse verschiebbar angebracht. Zwischen die auf *B* fest aufgeschraubte Wand W_1 und die längs der Führungsstange *C* bewegliche Wand W_2 werden die Absorptionströge A_1 und A_2 eingespannt, indem die in Aussparungen in W_1 und W_2 auf Gummiringen *GR* aufliegenden Quarzplatten *Q* durch Anziehen der Schraube *S* an die Tröge angepreßt werden. In der Verlängerung der Spaltrohrachse ist eine Einstellmarke *3* auf *G* angebracht, je nachdem damit die Marke *2* oder *1* des verschiebbaren Brettes *B* zusammenfällt, ist entweder der mit Lösungsmittel gefüllte Trog A_2 oder der mit Lösung gefüllte Trog A_1 im Strahlengang.

γ) *Spektrograph*

Der benutzte Spektrograph war ein Steinheilscher Einprismenquarzspektrograph. Das vor dem Spalt angebrachte total reflektierende Prisma *P* (vgl. Fig. 1 auf S. 40) konnte eingeschaltet oder beiseite geschoben werden, je nachdem der Strahlengang *1* (Absorptionsgefäß) oder *2* (Intensitätsmarken, vgl. unten) zur Platte gelangen sollte. Als Plattenmaterial dienten „Eisenberger Reformplatten", die im Ultraviolett sehr empfindlich sind und sich durch Klarheit und feines Korn auszeichnen, zur Entwicklung wurde „Agfa Methol-Hydrochinonentwickler" verwendet.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Frage entschieden, ob die Lösungen im ferneren Ultraviolett wieder durchlässig werden. Dazu kamen selbstangefertigte Schumannplatten[1]) zur Verwendung, als Lichtquelle diente eine in einem Schwingungskreis mit großer Kapazität liegende Aluminiumluftfunkenstrecke. Bei einer Belichtungszeit von wenigen Minuten erschienen ohne Absorbens als kurzwelligste Linien die Aluminiumlinien 1862 Å.-E., 1858 Å.-E., 1854 Å.-E. stark geschwärzt auf der Platte, dagegen konnten sie bei Einschaltung keiner der Lösungen auch bei längster Expositionszeit erhalten werden.

δ) *Untersuchte Salze*

Die untersuchten Salze waren die reinsten von der Firma C. A. F. Kahlbaum erhältlichen Präparate, sie wurden im

1) Vgl. E. v. Angerer, Techn. Kunstgriffe, Braunschweig 1924.

Vakuum bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, durch Abwägen wurden je ungefähr $^1/_2$normale Lösungen hergestellt, die Konzentration der Chloride, Bromide und Jodide wurde nach dem Gebrauch nochmals durch Titration mit $AgNO_3$ kontrolliert; die mit den bei Herstellung der Lösungen benutzten Mengen stets übereinstimmenden maßanalytischen Resultate ergaben folgende Konzentrationswerte (die Konzentration wird angegeben in Molen pro Liter Lösung):

NaCl: 0,501	NaBr: 0,499
KCl: 0,502	KBr: 0,494
RbCl: 0,504	RbBr: 0,508
CsCl: 0,497	CsBr: 0,498
NaJ: 0,502	NaF: 0,500
KJ: 0,500	KF: 0,500
RbJ: 0,507	

Für das Reinigen der Absorptionströge ist es vorteilhaft, daß die Quarzfenster abnehmbar sind; Tröge und Fenster werden nach dem Gebrauch zunächst stundenlang in fließendes Wasser gebracht, alsdann mit destilliertem Wasser ausgespült, ebenfalls mehrere Stunden in destilliertes Wasser gelegt und endlich getrocknet. Vor dem Gebrauch werden die Tröge stets mit der betreffenden Lösung ausgespült.

b) Erzeugung der Intensitätsmarken

Um aus der Schwärzung der photographischen Platte auf die Lichtintensität schließen zu können, muß man bei gleicher Belichtungszeit und Wellenlänge Eichmarken erzeugen, bei denen das Licht in bekanntem Maß geschwächt ist. Zur Erzeugung dieser Marken wurde die Stufenblendenanordnung von G. Hansen[1]) benutzt. Der hier verwendete Strahlengang 2 ist rechtwinklig zum Strahlengang 1 (vgl. Fig. 1 auf S. 40), Strahlengang 2 kommt in das Spaltrohr *Sp* des Spektrographen nach Vorschalten des total reflektierenden Prismas *P*. Die Linsenaufstellung geht aus Fig. 1 hervor. Auf einer senkrecht zum Spaltrohr des Spektrographen befestigten optischen Bank, die mit Millimetereinteilung versehen ist, können Bikonvexlinse O_2, Zylinderlinse Z_2 und Stufenblende *St.B.* in stets genau reproduzierbarer Weise verschieden eingestellt werden. Die Ansicht der Stufenblende in einer zur Ebene der

1) G. Hansen, Zeitschr. f. Physik **29**. S. 357. 1924.

Fig. 1 senkrechten Ebene zeigt Fig. 1a. Die Stufenblende wird durch die Sammellinse O_2 ($f_D = 97{,}7$ mm) auf den Spektrographenspalt abgebildet, die Zylinderlinse Z_2 ($f_D = 38{,}9$ mm), deren Achse senkrecht steht zur Ebene der Fig. 1, wird so eingestellt, daß in bezug auf dieselbe *St.B.* und O_2 konjugiert sind, dann erhält man auf dem Spalt verschieden hell beleuchtete Streifen parallel AB, also senkrecht zur Erstreckung des Spalts, deren Helligkeiten den Stufenlängen proportional sind. Um diese Intensitätsstufen gleichzeitig für ein größeres Spektralgebiet zu erhalten, müßte die Sammellinse O_2 ein Achromat sein. Da jedoch kein Quarzflußspatobjektiv zur Verfügung stand, mußten für die einzelnen Gebiete verschiedene Einstellungen genommen werden.

Die Beleuchtung erfolgte durch eine in einem Blechkasten untergebrachte Kupferbogenlampe (vgl. unten); deren Licht fiel durch eine passend gewählte Öffnung im Blechkasten auf eine Quarzmattscheibe M_2, die, in geringem Abstand hinter der Stufenblende befestigt, in ihren Längenabmessungen größer war als jene. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Mattscheibe war so groß, daß deren Fläche praktisch völlig gleichmäßig beleuchtet war.

Die Linsenbrennweiten wurden für sichtbares Licht experimentell bestimmt, aus diesen Werten wurden sie für das ultraviolette Gebiet durch die bekannte Abhängigkeit des Brechungsexponenten des Quarzes von der Wellenlänge berechnet.

Der Abbildungsmaßstab der Stufenblende auf den Spalt wurde, mit Rücksicht auf die Spaltlänge, zu 1:0,8 gewählt. Bei Berechnung der Linsenstellungen ist zu berücksichtigen, daß der Strahlenweg verschiedentlich, vor allem in dem total reflektierenden Prisma von 25 mm Seitenlänge, in Quarz verläuft. Es empfiehlt sich daher, die genaue Einstellung der Sammellinse für die verschiedenen Wellenlängen experimentell folgendermaßen zu kontrollieren: Über die Mattscheibe, auf welcher nachher die Stufenblende befestigt werden soll, wird etwa unter 45° gegen die Horizontale ein dünner Draht gespannt, der Ort dieser Mattscheibe auf der optischen Bank bleibt stets fest, die Sammellinse O_2 — die Zylinderlinse bleibt zunächst weg — wird in der Nähe des vorher theoretisch gefundenen Orts in verschiedene Stellungen gebracht, dementsprechend wird der Draht auf den Spalt je durch eine andere

Wellenlänge scharf abgebildet: Man kann nun leicht feststellen, was für verschiedene Wellenlängen die richtige Linsenstellung ist; dazu macht man mit dem Spektrographen bei variabler Linsenstellung eine Reihe von Aufnahmen und sieht auf der entwickelten Platte mit dem Mikroskop nach, an welcher Linie des Kupferspektrums jeweils der Draht mit scharfer Begrenzung erscheint.

Die Stellung der Zylinderlinse, welche die Stufenblende in die Mitte der Sammellinse abzubilden hat, wird nur rechnerisch bestimmt. Bei der Aufstellung der Linsen ist darauf zu achten, daß ihre Mittelebenen unter sich und zu der Stufenblende parallel sind.

Drei verschiedene Einstellungen der Linsen wurden ausgewählt und auf der optischen Bank markiert, man erhielt so in drei verschiedenen Gebieten brauchbare Intensitätsmarken, und zwar:

Stellung	I	3300 Å.-E.	bis	3000 Å.-E.	
„	II	2800 „	„	2600	„
„	III	2500 „	„	2300	„

Die hier angegebenen Gebiete sind natürlich je nach den Anforderungen an Schärfe und Definiertheit der Stufen unter Umständen wesentlich zu erweitern oder einzuengen.

Lichtquelle zur Beleuchtung der Stufenblende

Zunächst scheint es selbstverständlich, die Intensitätsmarken mit derselben Lichtquelle zu photographieren, wie die Absorptionsspektren. Dagegen spricht jedoch folgendes: Die Belichtungszeit für die Intensitätsmarken ist natürlich gleich derjenigen zu wählen, mit der die beiden Spektren (Lösung und Lösungsmittel als Absorbens) aufgenommen werden, deren Schwärzungen verglichen werden sollen. Diese Zeit ist aber tunlichst kurz zu wählen (etwa 4 Minuten), damit die Lichtintensität des dabei als Lichtquelle verwandten Wasserfunkens über die Dauer dieser zwei Belichtungen konstant bleibt. Während nun so die Belichtungszeit für die Intensitätsmarken festgelegt ist, muß trotzdem die von ihnen auf der photographischen Platte erzeugte Schwärzung genügend stark sein, damit eine Ermittlung des gesuchten Intensitätsverhältnisses möglich ist. Dies hätte sich aber bei Benutzung des Wasserfunkens als Lichtquelle für die Intensitätsmarken nur erreichen

lassen, wenn man auf die ganz gleichmäßige Beleuchtung der Stufenblende verzichtete durch Weglassen der Mattscheibe M_2 (vgl. Fig. 1), außerdem hätte noch eine kurzbrennweitige Beleuchtungslinse zwischen Stufenblende und Lichtquelle gestellt werden müssen. Dabei läßt sich jedoch nicht vermeiden, daß die längsten Stufen nicht mehr voll beleuchtet werden. Allen Anforderungen genügt andererseits der Kupferlichtbogen, dessen Spektrum außerdem durch die Zahl und die verschiedene Intensität seiner Linien sich für das Photometrieren sehr gut eignet.

Es mag zunächst bedenklich erscheinen, Schwärzungen zu vergleichen, die von einer intermittierenden Lichtquelle (Wasserfunken) und einer kontinuierlich brennenden (Kupferbogen) herrühren. Zur Feststellung der dadurch bedingten Fehler wurde folgender Versuch gemacht:

Die Intensitätsmarken der Stufenblende wurden auf dieselbe Platte zweimal mit derselben Belichtungszeit aufgenommen, und zwar:

1. Belichtung mit dem Kupferlichtbogen unter Zwischenschaltung der Mattscheibe M_2 (vgl. Fig. 1) und Aufstellung des Bogens in gehöriger Entfernung zur Sicherung gleichmäßiger diffuser Beleuchtung der Blende.

2. Belichtung mit dem Wasserfunken, Weglassen der Mattscheibe M_2, an deren Stelle Einschalten einer Beleuchtungslinse.

Die beiden Aufnahmen werden photometriert (vgl. unten). Aus Aufnahme 1 kann man mit den Intensitätswerten der Stufen für Bogenbeleuchtung, die man auf die weiter unten (vgl. S. 48) mitgeteilte Weise erhält, eine Schwärzungskurve zeichnen, aus der man auf Grund von Aufnahme 2 die Stufenwerte für intermittierende Funkenbeleuchtung entnimmt. Beim Vergleich der so erhaltenen Werte mit den durch die auf S. 48 beschriebene Eichung gefundenen, waren nur die Stufen I—V[1]) zu benutzen, da eine direkte photographische Aufnahme der mit dem Wasserfunken in der angegebenen Weise beleuchteten Stufenblende zeigt, daß die beiden längsten Stufen VI und VII nicht in ihrer ganzen Ausdehnung mit der Linse gleichmäßig beleuchtet werden können. In der folgenden Tabelle sind die Logarithmen der Stufenwerte zusammengestellt, jeweils auf

1) Vgl. S. 47.

den Wert 1 für den Logarithmus der Intensität der Stufe I bezogen:

Stufe	I	II	III	IV	V
Bogen	1,000	1,258	1,526	1,720	1,995
Funken	1,000	1,248	1,555	1,765	2,015
Abweichung . . .	—	0,8%	1,9%	2,5%	1,0%

Die prozentualen Abweichungen geben den Fehler des Extinktionskoeffizienten bei Ermittlung aus einer Schicht von 1 cm, bei einer Schicht von d cm wird er noch $d$mal kleiner.

Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen, die infolge der Empfindlichkeitsschwankungen der photographischen Platte der Genauigkeit solcher Messungen überhaupt gezogen sind, wir können daher unbedenklich die Stufenblende mit dem Licht des Kupferbogens beleuchten.

Die Stufenblende wurde aus schwarzem Papier auf der Teilmaschine mit einer scharfen Rasierklinge ausgeschnitten, in der folgenden Figur sind die Maße in Millimeter angegeben.

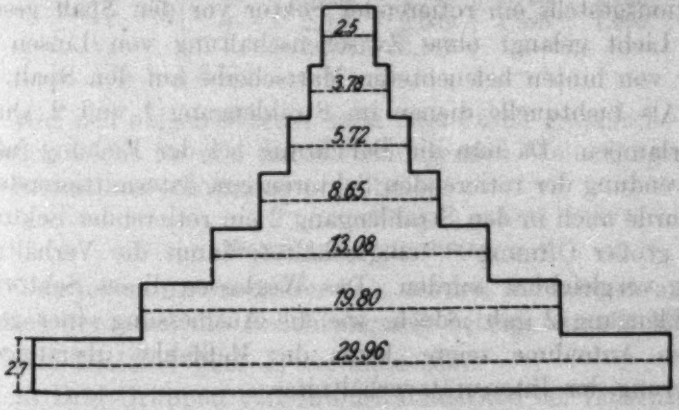


Fig. 4

Die Blende wurde auf eine Quarzmattscheibe aufgeklebt, eine daraufgepreßte durchsichtige Quarzplatte gab die Gewähr, daß die Blende vollkommen plan auf der Mattscheibe lag, und vor Schmutz und Verletzung geschützt war.

Die aus den Stufenlängen berechneten Intensitätsverhältnisse stimmen nur dann mit den am Plattenort vorhandenen überein, wenn alle Strahlen, welche den Spektrographenspalt treffen, auch zur Platte gelangen, wenn also unterwegs keinerlei

Vignettierung eintritt. Die hierfür erforderlichen Öffnungsverhältnisse ließen sich mit der zur Verfügung stehenden Optik nicht erreichen, daher wurden die Stufenwerte empirisch bestimmt. Dabei wurde so verfahren:

Mit der Stufenblendenanordnung wurden auf eine Platte die Intensitätsmarken photographiert. Um nun aus den so erhaltenen Schwärzungen die Intensitätsverhältnisse der Stufen bestimmen zu können, wurden auf dieselbe Platte mit gleicher Belichtungszeit eine Serie von Aufnahmen gemacht, deren relative Intensitäten bekannt sind. Da nun eine längere Zeit vor Benutzung gezündete und unter Beobachtung konstanter Spannung betriebene Quecksilberlampe bekanntlich eine Lichtquelle konstanter Intensität darstellt, kann man die gewünschte Aufnahmenserie zeitlich nacheinander machen, und zur Herstellung bekannter Intensitätsverhältnisse sich einer Reihe rotierender Sektoren verschiedener, genau gemessener Öffnungswinkel bedienen.

Dazu wird im Strahlengang 1 (vgl. Fig. 1) an Stelle des Absorptionsgestells ein rotierender Sektor vor den Spalt gesetzt. Das Licht gelangt ohne Zwischenschaltung von Linsen von einer von hinten beleuchteten Mattscheibe auf den Spalt.

Als Lichtquelle dienen im Strahlengang 1 und 2 Quecksilberlampen. Da nun die Belichtung bei der Eichung infolge Verwendung der rotierenden Sektoren eine intermittierende ist, so wurde auch in den Strahlengang 2 ein rotierender Sektor — sehr großer Öffnung — eingeschaltet, damit die Verhältnisse völlig vergleichbar wurden. Das Weglassen dieses Sektors im Strahlengang 2 gab jedoch, wie die Ausmessung einer gesonderten Aufnahme zeigte, keine die Meßfehler übersteigende Änderung der Intensitätsverhältnisse.

Die Schwärzungsmessung (vgl. unten) der mit den rotierenden Sektoren bekannter Öffnung hergestellten Aufnahmenreihe ergibt eine Schwärzungskurve, aus welcher die ebenfalls gemessenen Schwärzungen der Stufenblendenmarken deren Intensitätsverhältnisse zu bestimmen gestatten. Wenn nun, wie oben ausgeführt, diese Intensitätswerte nur bei bestimmten Beträgen der Öffnungsverhältnisse und damit auch der Linsenbrennweiten den geometrischen Längen der Stufen proportional sind, so ist zu erwarten, daß bei verschiedenen Brennweiten verschiedene relative Intensitäten sich ergeben. Wie die Brenn-

weiten der verwendeten Quarzlinsen, so werden also auch die Intensitätsverhältnisse der Stufen von der Wellenlänge abhängig sein. Diese Vermutung wird bestätigt durch Schwärzungsmessung an fünf Linien des Quecksilberspektrums, die über das ganze untersuchte Spektralgebiet verteilt sind.

In der folgenden Tabelle sind die aus den Schwärzungskurven für die einzelnen Wellenlängen erhaltenen Stufenwerte zusammengestellt; da es bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten stets auf den Logarithmus der Intensität ankommt, so sind auch in dieser Tabelle die Logarithmen der Intensitäten angegeben, dabei wird stets als Bezugswert der Logarithmus der Intensität der — schwächsten — Stufe I gleich 1 angenommen.

Wellenlänge Å.-E.	4358	4026	3341	3021	2967	2537
Stufe I	1	1	1	1	1	1
„ II	—	1,350	1,291	1,266	1,258	1,230
„ III	—	1,620	1,545	1,529	1,526	1,508
„ IV	—	1,835	1,748	1,713	1,723	1,703
„ V	—	2,023	2,002	1,995	1,995	1,983
„ VI	—	2,185	2,187	—	—	—
„ VII	2,375	—	—	—	—	—

Aus den obigen Werten kann man durch graphische Interpolation leicht für alle dazwischenliegenden Wellenlängenwerte die Intensitätsverhältnisse entnehmen.

Gang der Aufnahmen

Von jedem untersuchten Salz werden Aufnahmen auf zwei Platten gemacht, die Belichtungszeit beträgt stets 4 Minuten.

Auf Platte 1 (Taf. I) befinden sich:

a) Drei Gruppen von Intensitätsmarken bei Linsenstellung I, II, III (vgl. S. 45).

b) Zwei Wasserfunkenspektren, beim einen (α) steht der mit Lösungsmittel, beim anderen (β) der mit Lösung gefüllte Trog vor dem Spektrographenspalt (Troglänge 120 mm).

c) Wiederholung von b, aber unter Aufstellen eines lichtschwächenden Drahtnetzes zwischen Wasserfunken und Linse.

Die Aufnahme c, die an sich nur eine Kontrolle der Aufnahme b ist, wird mit anderer Primärintensität photographiert, dann hat man beim Photometrieren die Möglichkeit, zwischen Spektren verschiedener Schwärzung zu wählen.

Auf Platte 2 befinden sich:

a) Intensitätsmarken bei Stellung I, II, III.

b) Zwei Wasserfunkenspektren wie auf Platte 1, aber unter Verwendung des kürzeren Trogpaares (19,75 mm).

Die Aufnahmen von Platte 2 geben Aufschlüsse über den Verlauf der Absorption im weiteren Ultraviolett, wo der lange Trog bereits alles Licht absorbiert, Schwärzungsmessung findet aber nur an den Aufnahmen der Platte 1 statt.

Als Beispiel dient ein Abzug der Platte 1 bei NaCl-Lösung als Absorbens.

3. Die Auswertung der Aufnahmen

Zur Photometrierung der Platten stellte mir Hr. Geheimrat M. Wien freundlicherweise das Jenenser Registrierphotometer zur Verfügung.

Die Schwärzungsmessung wurde nach folgendem Schema vorgenommen[1]): Da es sich nur um den *Vergleich* von Schwärzungen handelt, so erhalten wir dieselben durch Messung der Photometerausschläge S_0 bzw. S von der auf den Registrierplatten wiedergegebenen Nullmarke aus, den Maßstab legen wir dabei so, daß die den unbelichteten Plattenstellen entsprechenden Photometerausschläge den Wert Null erhalten.

a) Die Längsphotometrierung

Die Photometrierung der Spektren α und β in Richtung der Dispersion liefert zwei Registrierkurven, vgl. Taf. I, Platte 2.

Da die Konstruktion des Photometers bewirkt, daß die Ausschläge S im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve der photographischen Platte annähernd der bei der Aufnahme herrschenden Lichtintensität J proportional sind, andererseits der Extinktionskoeffizient $\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{J_0}{J}$ ist, gibt uns die Größe $\log S_0/S$ als Funktion der Wellenlänge ein *qualitatives* Bild des Ganges der Absorption.

Die den einzelnen Punkten der Registrierkurve entsprechenden Wellenlängen erhält man aus der für die verwendete Spektrographeneinstellung festgelegten Dispersionskurve, als Bezugspunkt benutzt man eine der markant aus dem kontinuierlichem Grund des Wasserfunkenspektrums hervortretenden Emissions-

1) Vgl. Tafel I, Platte 2.

oder Absorptionslinien, die sich auch in den Registrierkurven scharf abzeichnen.

Zur genauen Berechnung des Extinktionskoeffizienten für einzelne Wellenlängen dient:

b) Die Querphotometrierung

An solchen Stellen des Spektrums, wo sich nach ihren Intensitätswerten geeignete Kupferlinien befinden, wird über die Intensitätsmarken und die Spektren senkrecht zur Richtung der Dispersion photometriert, z. B. in der Aufnahme auf Taf. I in der Richtung *c*—*d*.

Die Registrierkurve zeigt dann das auf Taf. II, Platte 3 wiedergegebene Bild:

Die zu den Schwärzungen der Intensitätsmarken gehörigen relativen Intensitäten erhält man bei Kenntnis der Wellenlänge der registrierten Linie durch Interpolation aus den auf S. 49 angegebenen Werten; damit ist man in der Lage, eine Schwärzungskurve zu zeichnen, wobei, wie immer, nicht die relativen Intensitäten, sondern deren Logarithmen als Abszissen abgetragen werden. Aus dieser Schwärzungskurve ergibt sich der zu dem Schwärzungsverhältnis S_0/S gehörige Wert $\log J_0/J$.

c) Korrektur bei Inkonstanz der Funkenintensität

Es tritt der Fall ein, daß trotz Beobachtung möglichster Konstanz des Funkenstroms während der Aufnahme der beiden zu vergleichenden Spektren doch die von dem Funken emittierte Lichtintensität sich ein wenig ändert. In den Registrierkurven wird diese Inkonstanz dadurch bemerkbar, daß etwa im sichtbaren Teil des Spektrums, wo bei diesen völlig klar durchsichtigen Lösungen sicher noch keine Absorption vorhanden ist, die Schwärzung S für mehrere Abszissenwerte stets um denselben Betrag von S_0 abweicht. Da es sich bei diesen Abweichungen nur um kleine Beträge handelt, ist bei der Längsphotometrierung die Korrektur dadurch anzubringen, daß man etwa bei der Registrierkurve des Spektrums α die Nullmarke X—X um ein entsprechendes Stück verschiebt, und so den im Sichtbaren vorhandenen konstanten Wert der Differenz S_0—S zum Verschwinden bringt. Um die Korrektur bei der Querphotometrierung zu ermöglichen, wird diese auch an einer solchen Stelle (z. B. an der Kupferlinie $\lambda = 4023$ Å.-E.) vorgenommen, wo das Fehlen von Absorption aus dem Gang

der Kurve $\log S_0/S = f(\lambda)$ geschlossen wird, und aus der Tatsache, daß die untersuchten Lösungen im Sichtbaren völlig durchsichtig sind. Da sich bei dieser Querphotometrierung aus dem Schwärzungsverhältnis S_0/S — welches bei konstanter, vom Funken emittierter Lichtintensität den Wert 1 hätte — das Intensitätsverhältnis ergibt, so kann man nun feststellen, um welchen Bruchteil die Intensität des Spektrums vergrößert oder verkleinert werden muß, damit man beim Vergleich von Spektrum α und β die Intensitätsunterschiede erhält, die nur von der Absorption herrühren.

Wenn man jetzt die durch Absorption erfolgte Schwächung der Lichtintensität kennt, bestimmt man hieraus den zur Kennzeichnung der Absorption von Lösungen eingeführten molaren Extinktionskoeffizienten:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{J_0}{J}$$

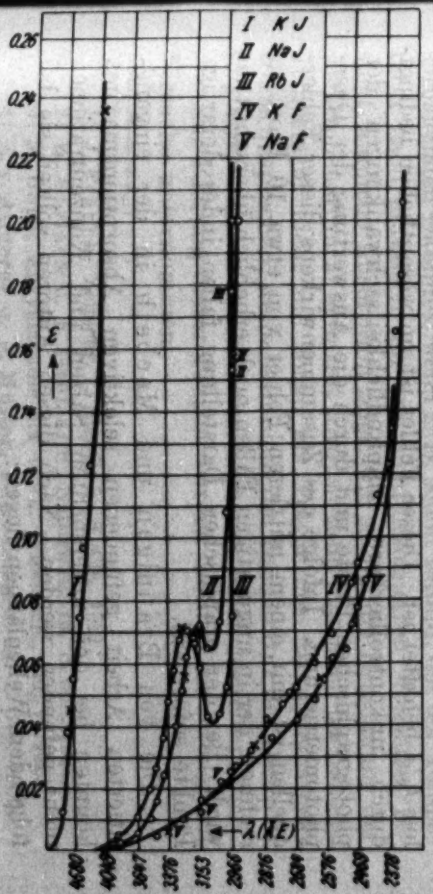
J_0 und J bedeuten, wie bekannt, die Lichtintensität hinter dem Absorptionstrog bei Füllung mit reinem Lösungsmittel bzw. mit der zu untersuchenden Lösung. d ist die Länge der durchstrahlten Schicht in Zentimeter, c ihre Konzentration in Mol pro Liter.

4. Ergebnisse

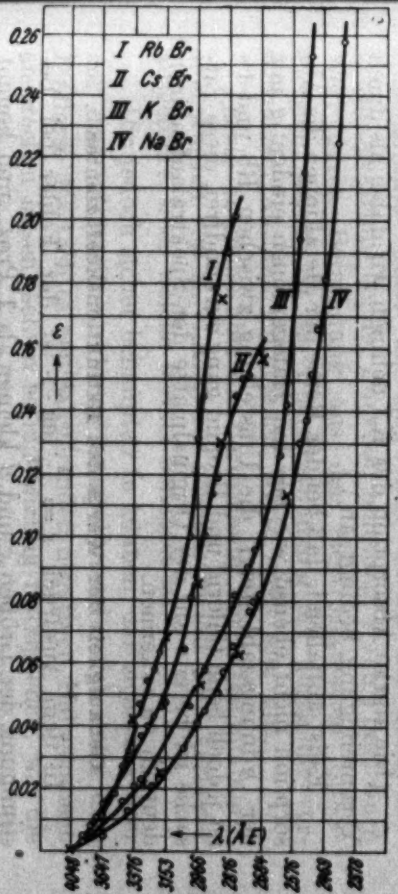
Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge ist durch die nebenstehenden Kurven dargestellt. Die in den Kurven mit × bezeichneten Punkte sind durch die Querphotometrierung direkt ermittelte Werte, die anderen Kurvenpunkte wurden erhalten, indem man mittels des Ergebnisses der Längsphotometrierung eine Kurve $\log S_0/S = f(\lambda)$ zeichnete, und deren Ordinatenwerte in dem Maßstab vergrößerte, wie er durch die bereits durch die Querphotometrierung endgültig festgelegten Meßpunkte gegeben war.

Über den Verlauf der Absorption können wir feststellen: Bei NaJ und RbJ liegt ein deutliches Maximum der Absorption vor bei 3153 Å.-E. bzw. 3245 Å.-E. KJ absorbierte so stark, daß in der Gegend dieses Maximums bereits restlose Absorption eingetreten ist. Es ist zu vermuten, daß diese starke Absorption durch Verunreinigung mit KJ_3 bewirkt ist, ein sicherer Beweis konnte allerdings nicht geliefert werden.

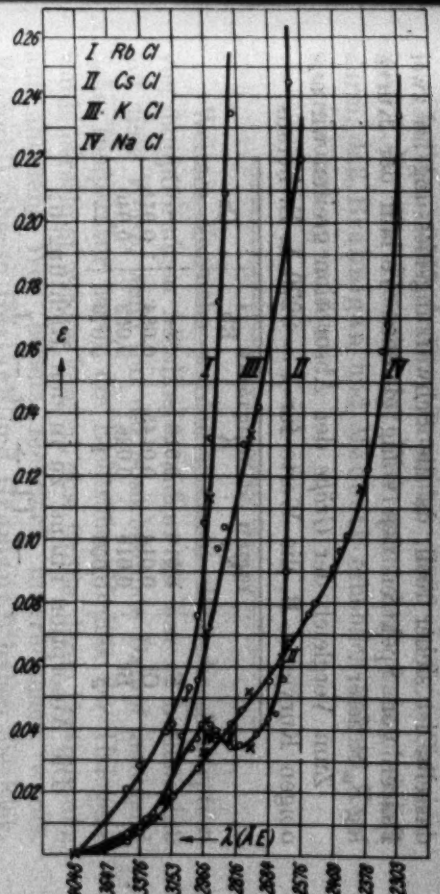
Alle übrigen Salze zeigen keine Maxima der Absorption, nur beim CsCl findet sich ein (schwaches) Maximum bei 2945 Å.-E.,



Kurven 1



Kurven 2



Kurven 3

dasselbe ist sicher reell, da die Schwärzungsmessung an zwei Paaren von Spektren den völlig gleichen Verlauf der Kurve $\log S_0/S$ liefert.

Zum Vergleich der *Größe* der Absorption greifen wir aus obigen Kurven z. B. die Werte für $\lambda = 3270$ Å.-E. heraus:

	Na	K	Rb	Cs
F	0,010	0,010	—	—
Cl	0,014	0,0145	0,034	0,015
Br	0,019	0,026	0,053	0,040
J	0,053	1	0,070	—

Die Absorption nimmt zu in den Richtungen:

$$F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$$

und

$$Na \rightarrow K \rightarrow Cs \rightarrow Rb\,.$$

(Die starke Absorption des KJ nehmen wir dabei als durch Verunreinigung bedingt an.)

Es ist auffallend, daß bei der Reihe der Metallionen die Absorption nicht ebenso wie bei den Halogenionen eindeutig mit der Ordnungszahl steigt, die Umstellung zwischen Rb und Cs ist jedoch beim Chlorid und Bromid ganz einwandfrei, diese Tatsache ist bereits auf der Originalplatte der Spektralaufnahmen deutlich zu erkennen.

Genauigkeit der Werte des Extinktionskoeffizienten

In dem Ausdruck $\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{J_0}{J}$ ist der Fehler bei Bestimmung der Größen c und d kleiner als 1 Proz., und kommt nicht in Betracht gegenüber dem Fehler, mit dem der Wert $\log J_0/J$ behaftet ist. Dieser Fehler ist im wesentlichen bedingt durch unkontrollierbare Empfindlichkeitsschwankungen der photographischen Platte und durch die Auswertung der Querphotometrierung. Infolge des Zusammenwirkens dieser Fehlerquellen ist mit einem mittleren Fehler von etwa 10 Proz. zu rechnen, der in ungünstigen Fällen noch erheblich überschritten wird. Bei der graphischen Darstellung fallen indes derartige Punkte sofort auf.

Die von Brannigan und Macbeth in der eingangs zitierten Arbeit gefundenen selektiven Absorptionsmaxima konnten bei den untersuchten Salzen und Konzentrationen nicht gefunden werden. Nach diesen Autoren sollten sie bei folgenden Wellenlängen liegen:

Jodide: 3567 Å.-E., Bromide: 2800 Å.-E., Chloride: 2680 Å.-E. Die Ursache der Diskrepanz liegt wahrscheinlich darin, daß Brannigan und Macbeth erheblich höhere Konzentrationen anwandten.

II. Absorption in Dampf

Weitere Versuche wurden gemacht über die Absorption von dampfförmigen Alkalihalogeniden. Es war zu hoffen, daß auf diese Weise, wenn nur der absorbierende Dampf genügend hohe Temperatur hatte, die Elektronenaffinität der Halogene würde berechnet werden können, eine Größe, deren Bestimmung auf anderem Weg bereits mehrfach unternommen wurde. Franck[1]), ebenso Gerlach und Gromann[2]) haben die Elektronenaffinität durch die langwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums bei der Emission gemessen, Born[3]) fand einen Wert durch Berechnung aus den elektrostatischen Gitterenergien, jedoch ist die Übereinstimmung der durch die verschiedenen Autoren gefundenen Werte nicht sehr gut.

Erste Versuche über die Bestimmung durch Dampfabsorption wurden von E. v. Angerer gemeinsam mit dem Verfasser ausgeführt, über welche bereits berichtet ist.[4])

Um jedoch sicher behaupten zu können, daß sich als Träger der dort mitgeteilten Absorptionsspektren die sich unter dem Einflusse des Lichtes neutralisierenden negativen Halogenionen ansprechen lassen, schien es mir wichtig festzustellen, wie die Art dieses Spektrums abhängt von der Temperatur des absorbierenden Dampfes, wenn z. B. schon Dampf, der der Temperatur nach praktisch nur aus nichtdissoziierten Molekülen besteht, ähnliche Absorption zeigt, wie sie für die Berechnung der Elektronenaffinität erwartet wird, so kann man auch bei höherer Temperatur nicht die Ionen als Träger des Absorptionsspektrums ansprechen, wenn man nicht die Temperatur des Dampfes so steigert, daß er nahezu nur noch aus Ionen besteht.

Zur Klärung dieser Fragen wurden die nun mitzuteilenden Versuche unternommen.

---

1) J. Franck, Zeitschr. f. Physik 5. S. 428. 1921.
2) W. Gerlach u. F. Gromann, Naturwiss. 13. S. 608. 1925.
3) M. Born, Enzyklopädie der math. Wissensch., Bd. V, 1923.
4) E. v. Angerer u. A. Müller, Phys. Zeitschr. 26. S. 643. 1925.

Versuchsanordnung

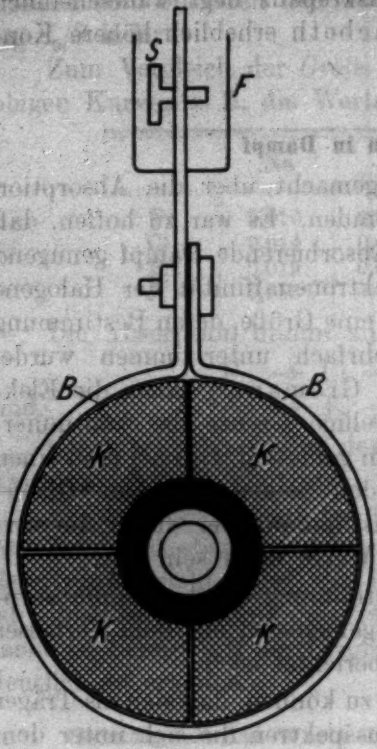


Fig. 5a

Der Ofen, in dem die Alkalihalogenide verdampft wurden, war ein sogenannter Kohlerohrkurzschlußofen.

Ein Niederspannungstransformator wird auf der Primärseite mit Wechselstrom von etwa 220 Volt und 15—25 Amp. beschickt, das Übersetzungsverhältnis ist 16:1. Der von dem Sekundärstrom geheizte Ofen ist folgendermaßen gebaut:

Das Kohlerohr *C* (20 cm Länge, äußerer Durchmesser 30 mm, innerer Durchmesser 20 mm) sitzt, eben noch verschiebbar, in einem Rohr *A* aus Pythagorasmasse. Als äußere Wand dienen zwei halbringförmige Diatomitschalen *EE*, die mit Asbestpappe umwickelt und durch Drahtringe zusammengepreßt sind. Der Zwischenraum zwischen *E* und *A* ist mit

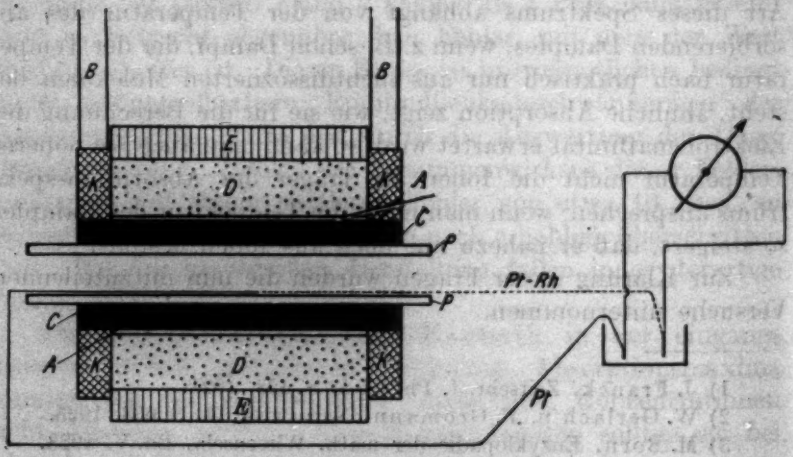


Fig. 5b

Magnesia ausgefüllt, die bei der Herstellung in den vertikal gestellten Ofen als schwach angefeuchteter Brei hineingestampft, bald hart wird und gut hält. Um das Kohlerohr C, das zu beiden Seiten aus dem Ofen herausragt, wurden durch die Kupferschellen B — Kupferbänder von 2 mm Dicke und etwa 70 mm Breite — jederseits vier Kohlebacken K gepreßt. Mit den Schrauben S wurden die Stromzuführungskabel an die Kupferbänder B befestigt, zur besseren Stromübertragung von B auf K sind die Kohlebacken graphitiert. Als Kühlung für die Stromzuführungen hat es sich gut bewährt, an den Kupferbändern B oben Kupferbecher F anzubringen, die mit Eis gefüllt werden. Die zu verdampfenden Salze werden in ein Rohr P, ebenfalls aus Pythagorasmasse, gelegt, welches gerade in das Kohlerohr C hineinpaßt. An der Innenwand dieses Rohres P ist ein Pt-

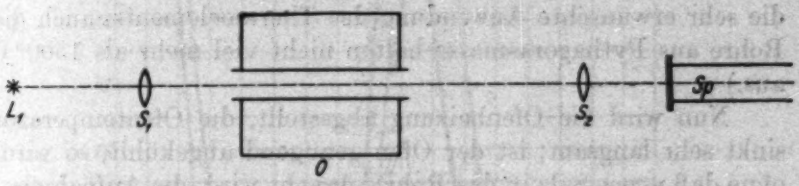


Fig. 6

PtRh-Thermoelement ausgespannt, die Verbindungsstellen der beiden Drähte mit den zum Galvanometer führenden Kupferdrähten befinden sich in Eis, das Thermoelement wurde durch Vergleich mit einem von der P.T.R. geeichten Thermoelement genau in der nachher verwendeten Schaltung geeicht.

Die optische Einrichtung entsprach der bei der Absorption der Lösung benutzten. Da wir hier weder die genaue Länge der absorbierenden Dampfschicht, noch deren Dichte kennen, so kann nicht der Extinktionskoeffizient berechnet werden, daher werden auch die Intensitätsmarken weggelassen.

Das Licht der Wasserfunkenstrecke L_1 (vgl. Fig. 6) wird durch die Linse S_1 — für eine mittlere ultraviolette Wellenlänge — parallel gemacht, geht durch den Ofen O, der Brennpunkt der Linse S_2 liegt auf dem Spektrographenspalt Sp, so daß auf ihm das den Ofen parallel durchlaufende Licht fokussiert wird, nicht aber das von dem glühenden Rohr im Ofen emittierte Licht. Versuche, bei denen der Ofen angeheizt war und mit dem Spektrographen ohne Einschaltung der Lichtquelle L_1 Aufnahmen ge-

macht wurden, zeigten, daß erst bei dem zehnfachen der für die Absorptionsaufnahmen nötigen Belichtungszeit etwas von der Ofenstrahlung auf der Platte zu sehen war.

Die Absorptionsaufnahmen

Das stets sorgfältig gereinigte Rohr *P* wurde mit dem zu untersuchenden Salz beschickt. Bei stets gleicher Belichtungszeit (8″) und konstanter Funkenintensität (kontrolliert mittels eines vor der Funkenstrecke liegenden Hitzedrahtampèremeters) wurden zuerst bei kaltem Ofen zwei Aufnahmen gemacht, die den Verlauf des nicht durch Absorption geschwächten Spektrums geben. Darauf wird der Ofen geheizt, in dem Intervall zwischen 700° C und höchstens 1450° C finden stets etwa neun Aufnahmen des Absorptionsspektrums auf dieselbe Platte statt. (Zu höheren Temperaturen überzugehen, verbietet nicht nur die sehr erwünschte Anwendung des Thermoelements, auch die Rohre aus Pythagorasmasse halten nicht viel mehr als 1500° C aus.)

Nun wird die Ofenheizung abgestellt, die Ofentemperatur sinkt sehr langsam; ist der Ofen genügend abgekühlt, so wird, ohne daß neues Salz in das Rohr gebracht wird, die Aufnahmenreihe auf einer anderen Platte wiederholt, die Temperaturstufen werden unter Umständen dem Resultat der ersten Aufnahme entsprechend etwa variiert.

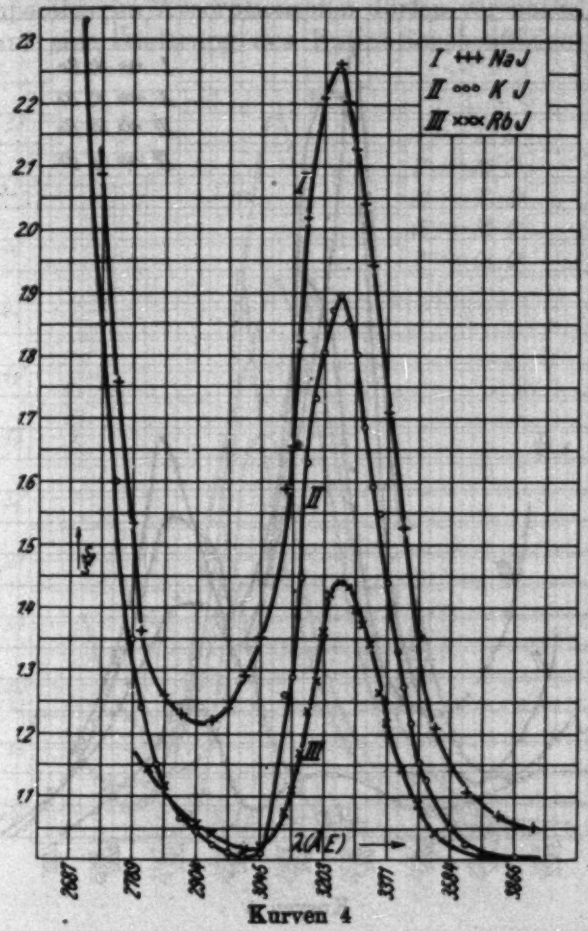
Ergebnisse

So wurden alle Salze untersucht, deren Absorption auch in Lösung festgestellt worden war. Außerdem wurde auch LiCl im Ofen verdampft. Als Beispiel werden die Aufnahmen der Absorption von RbJ-Dampf wiedergegeben, an ihnen möge zunächst der Einfluß der Ofentemperatur gezeigt werden, vgl. Taf. II, Platte 4.

Bei 1 ist der Ofen kalt, man sieht wie das als Grund für die Absorption dienende *A l*-Wasserfunkenspektrum sich vom Sichtbaren bis etwa 2200 Å.-E. erstreckt, d. h. so weit kann es mit der gewöhnlichen photographischen Platte festgestellt werden. Um recht kurze Belichtungszeiten — während derer die Temperatur merklich konstant ist — zu ermöglichen, wurde der Spalt des Spektrographen $^1/_4$ mm weit genommen.

Bei dem nun erfolgenden Anheizen des Ofens gibt es im Rohr manchmal, wenn noch keine einheitliche hohe Temperatur

herrscht, dicke weiße Nebel vom verdampfenden Salz; solange diese nicht verschwunden sind, können keine Absorptionsaufnahmen gemacht werden, denn die an den Nebelteilchen stattfindende Zerstreuung des Lichtes, die nach der Rayleighschen

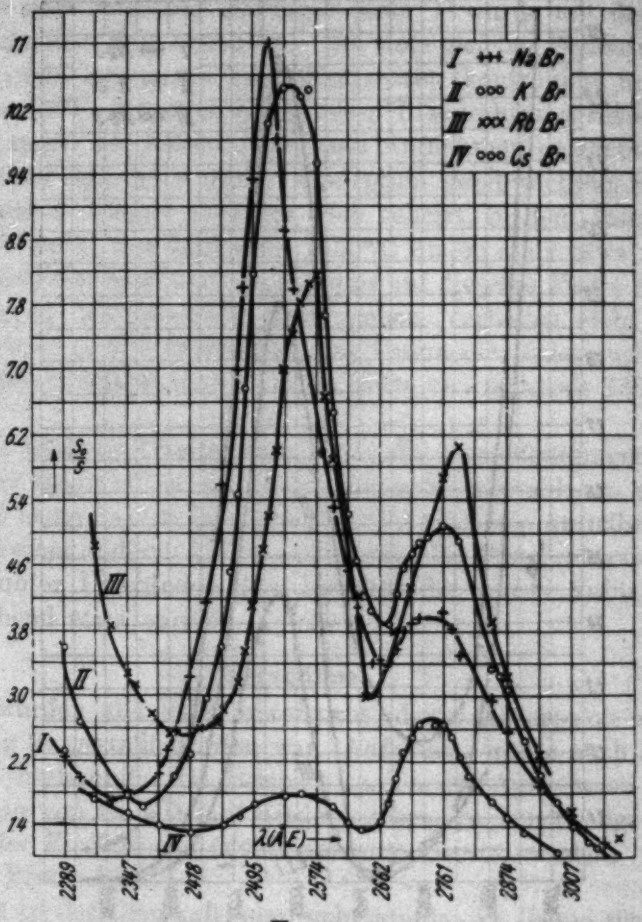


Kurven 4

Theorie stark zunimmt mit abnehmender Wellenlänge, würde ganz falsche Resultate vortäuschen.

Darum wird stets das Innere des Ofens mit einem Spiegel beobachtet, nur bei freier Sicht durchs Rohr finden Aufnahmen statt. Nachdem der Ofen nun eine Temperatur von 740° C erreicht hat, sehen wir auf Aufnahme 2 bereits Absorption des kurzwelligen Lichtes bis etwa 2550 Å.-E. (Die Wellenlängen-

bestimmung erfolgt an Hand einer Dispersionskurve, als Bezugspunkt dient die auf dem kontinuierlichen Grund deutlich hervortretende Aluminiumemissionslinie $\lambda = 2816$ Å.-E.) Bei Steigerung der Temperatur (Aufnahme 3: 780°) rückt die Un-



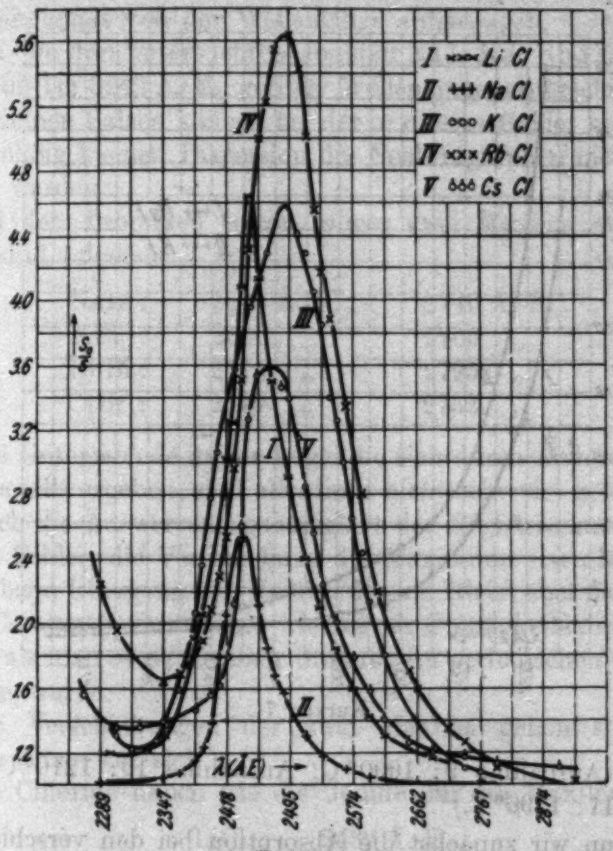
Kurven 5

durchlässigkeitsgrenze nach längeren Wellen vor, außerdem erkennen wir ein Schwärzungsminimum bei 3250 Å.-E., das sich mit zunehmender Temperatur verbreitert (Aufnahme 4: 820°, Aufnahme 5: 870°). Schließlich haben wir gänzliche Undurchlässigkeit von den kürzesten Wellen bis ungefähr 3950 Å.-E.

Die Temperaturen bei den einzelnen Aufnahmen sind folgende:

Aufnahme 6: 1000°,
„ 7: 1100°,
„ 8: 1410°.

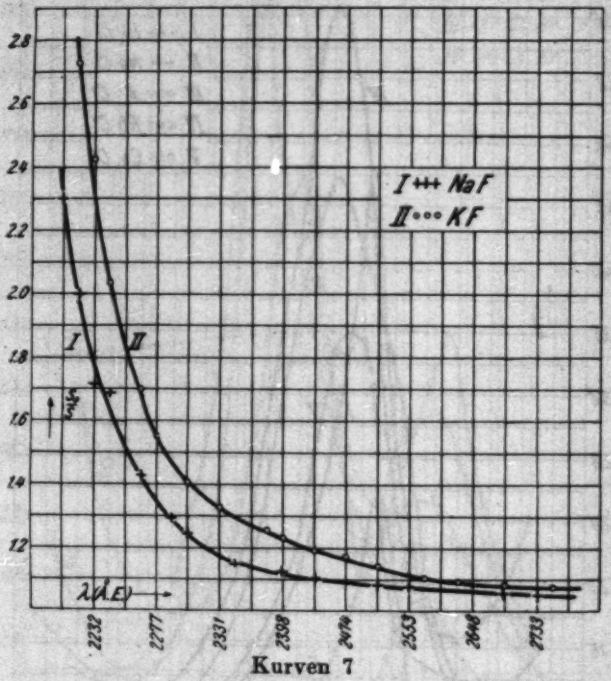
Aus der Veränderung der Schwärzung des Spektrums mit der Temperatur im Absorptionsofen dürfen wir natürlich nicht direkt auf eine Änderung des Extinktionskoeffizienten ε des



Kurven 6

Dampfes schließen, denn die Schwärzung ist nur ein Maß für das Produkt $d \cdot c \cdot \varepsilon_0$, wenn d die Länge der absorbierenden Schicht und c die Dichte des absorbiernden Mediums bedeutet, selbstverständlich wächst aber die Größe c stark mit zunehmender Temperatur. Während des Betriebs destilliert naturgemäß eine große Menge Salz von der auf höchster Temperatur befindlichen Mitte des Ofens nach außen. Infolgedessen wird bei

längerem Betrieb in der Mitte überhaupt kein Salz mehr vorhanden sein. Wenn daher nach Abstellen der Ofenheizung und langsamem Abkühlen der Ofen ohne Zuführung neuen Salzes von neuem in Betrieb genommen wird, so erhalten wir, wie die weiteren Aufnahmen zeigen, infolge der Verringerung der in der Mitte befindlichen Substanzmenge dasselbe Bild der Absorption auf der photographischen Platte erst bei viel höheren Tempera-



Kurven 7

turen. (Aufnahme 9: 1090° C; Aufnahme 10: 1210° C; Aufnahme 11: 1290° C.)

Wenn wir zunächst die Absorption bei den verschiedenen Salzen vergleichen, so finden wir:

Die Lage des Maximums der selektiven Absorption ist charakteristisch vor allem für das beteiligte Halogenion. Zur Festlegung der Lage des Maximums wurde bei jedem Salz einmal die Spektralaufnahme, die bei kaltem Ofen erfolgt war, photometriert, und dann eine bei geheiztem Ofen aufgenommene. Dabei wurde stets eine solche Aufnahme ausgewählt, bei der die Absorption noch möglichst schwach ist, weil dann das Maximum

am besten gefunden werden kann. Eine quantitative Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ist bei der benutzten Anordnung nicht möglich, weil kein definierter und bekannter Dampfdruck herrscht und auch die absorbierende Schichtlänge nicht genau bekannt ist.

Analog wie bei der Flüssigkeitsabsorption[1]) wurde der Quotient S_0/S gebildet, dieser Wert ist in den Kurven 4—7 in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen.

Bei den drei untersuchten Jodiden NaJ, KJ, RbJ liegt das Maximum bei 3242 Å.-E., geringe Wellenlängenunterschiede bei den einzelnen Salzen können bei der in diesem Gebiet noch verhältnismäßig kleinen Dispersion des Spektrographen nicht festgestellt werden.

Bei den Bromiden treten immer zwei Maxima auf, ihre Lagen sind folgende:

NaBr:	2510 Å.-E.,	2740 Å.-E.,
KBr :	2540 „	2760 „
RbBr:	2575 „	2795 „
CsBr :	2540 „	2752 „

Die Unterschiede in der Lage, die sich durch Änderung des Alkalimetalls ergeben, sind allerdings nicht sehr viel größer, als die durch die Auswertungsgenauigkeit der Registrierkurven bedingten Fehler, die Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen beim Übergang von Na über K zum Rb ist aber zweifellos reell. Cs verhält sich ebenso wie bei der Flüssigkeitsabsorption anders, als man es nach seiner Stellung im periodischen System erwarten würde.

Die Verschiebungen der zwei Maxima gehen stets im gleichen Sinne vor sich.

Die Chloride haben wie die Jodide nur ein Maximum:

LiCl :	2432 Å.-E.,
NaCl:	2428 „
KCl :	2485 „
RbCl:	2485 „
CsCl :	2468 „

Die Verschiebung erfolgt auch hier im gleichen Sinne wie bei den Bromiden.

---

1) Vgl. S. 50 ff.

Bei den Fluoriden liegt die Absorption zu weit im U.V., so daß nur noch ihr Einsetzen bei etwa 2450 Å.-E., nicht aber ein etwa vorhandenes Maximum festgestellt werden kann.

Die Träger des Absorptionsspektrums

Aus der auf S. 58f. geschilderten Abhängigkeit der Absorption von Temperatur und Substanzmenge geht hervor, daß die Veränderung des auf der photographischen Platte erscheinenden Spektrums mit der Temperatur in dem Temperaturgebiet, dessen Untersuchung möglich war, nur von der Änderung der Zahl und nicht der Art der absorbierenden Teilchen herrührt. Weiter unten werden wir zeigen, daß bei den Temperaturen, wo das selektive Absorptionsmaximum aufzutreten beginnt, nur undissoziierte Moleküle Träger des Absorptionsspektrums sein können.

Wenn aber aus Molekülen bestehender Dampf bereits starke Absorption zeigt in dem Spektragebiet, wo die der Elektronenaffinität entsprechende langwellige Grenze eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums liegen müßte, dessen Träger die sich neutralisierenden Ionen wären, so ergibt sich, daß wir aus der Dampfabsorption auf die Elektronenaffinität erst dann Schlüsse ziehen können, wenn die Temperatur des Dampfes so hoch ist, daß praktisch keine Moleküle mehr in ihm vorhanden sind, eine Temperatur, die mit dem benutzten Ofen nicht erreicht werden kann.

Nach den gut begründeten Rechnungen von W. Wessel[1]) herrschen bei den Temperaturen, wo das selektive Absorptionsmaximum aufzutreten beginnt, (etwa 700—800°), folgende Partialdrucke:

NaCl:	$3 \cdot 10^{-4}$	Atm.,
Cl :	$3 \cdot 10^{-11}$	„
Cl^- :	$5 \cdot 10^{-14}$	„

Nun ist erfahrungsgemäß bei Absorptionslinien von Atomen noch ein Dampfdruck von 10^{-9} Atm. nachweisbar. In dem Falle der Atome handelt es sich aber um scharfe Einzellinien, während hier die Breite der Absorptionsbande etwa 100 Å.-E. beträgt. Würde man die Absorption einer schmalen Linie auf eine derartige Breite bringen, so wäre ein um mehrere Zehnerpotenzen höherer Dampfdruck erforderlich, um dieselbe wahrnehmen zu

1) W. Wessel, Zeitschr. f. Physik 30. S. 217. 1924.

können. Es erscheint daher vollkommen ausgeschlossen, daß die Absorption durch Halogenionen bewirkt ist, wie früher[1]) angenommen wurde. Gegen diese Annahme spricht auch die Beobachtung, daß der Dampf mit abnehmender Wellenlänge sehr schnell wieder durchsichtig wird, dann aber im weiteren Ultraviolett stark absorbiert, was mit den bisherigen Beobachtungen der an die Serien anschließenden kontinuierlichen Spektren, die ja ihrem Wesen nach mit dem früher vermuteten Elektronenablösungsspektrum übereinstimmen, nicht verträglich ist.

Die nächstliegende Annahme ist daher, daß wir es mit den Absorptionsbanden freier Moleküle, NaCl usw., zu tun haben. (Eine Bandenstruktur ist bei der geringen Auflösung nicht zu beobachten.)

Nicht von vornherein von der Hand zu weisen war die Möglichkeit der Absorption durch Moleküle Cl_2 usw., deren Partialdruck etwa der Hälfte der Wesselschen Angaben über den Partialdruck der Atome Cl usw. entspricht. Aber es stimmt die Lage der Absorption nicht gut mit den Angaben über die Absorption der Halogene überein, außerdem ist auch der von Wessel berechnete Dampfdruck viel zu klein, wir sind daher der Ansicht, daß die gefundene Absorption nur durch gasförmige Alkalihalogenidmoleküle bewirkt sein kann.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Absorption der Alkalihalogenide in wäßriger Lösung von 0,5normaler Konzentration photographisch-photometrisch untersucht. Der Extinktionskoeffizient und sein Gang mit der Wellenlänge wurde quantitativ ermittelt.

2. In gleicher Weise wurde die Absorption des Dampfes in Abhängigkeit von der Wellenlänge qualitativ bestimmt. Als Ursache der Dampfabsorption kommen nur die Moleküle in Frage.

3. Die Absorption verschiebt sich in Lösung in der Reihenfolge F → Cl → Br → J nach längeren Wellen. Dasselbe gilt für das selektive Absorptionsmaximum beim Dampf.

4. Das Alkaliatom hat auf die Lage der Absorption sowohl in Lösung, als auch in Dampf einen zwar kleinen, aber sicher vorhandenen Einfluß, in der Reihenfolge Na → K → Cs → Rb erfolgt Verschiebung nach längeren Wellen.

1) E. v. Angerer u. A. Müller, a. a. O.

Die Umstellung Cs → Rb ist experimentell einwandfrei nachgewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1924 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München auf Anregung von Hrn. Prof. Joos unternommen, dem ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit und seine stete Hilfsbereitschaft meinen wärmsten Dank aussprechen möchte. Ebenso schulde ich ergebensten Dank Hrn. Geheimrat Zenneck, der mir die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte, und Hrn. Dr. v. Angerer, der mich nach dem Weggang von Hrn. Prof. Joos mit Rat und Tat unterstützte. Zu Dank verpflichtet bin ich auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, welche den bei dieser Arbeit benutzten Quarzspektrographen zur Verfügung gestellt hat, und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik für die Überlassung des Niederspannungstransformators.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1926.

(Eingegangen 7. Oktober 1926)

5. *Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum;*
von Aurel Wintner

(Dritte Mitteilung) [1])

Betrachten wir eine beiderseits unendliche lineare Punktreihe, bei welcher jede Masse und die Entfernung der unmittelbar aufeinanderfolgenden Partikel für $t = 0$ gleich Eins ist; die Kraft sei logarithmisch, so daß das Potential in der Ebene logarithmisch und im Raume Newtonsch ausfällt. Wenn wir uns verabreden, 0 anstatt $\frac{1}{0}$ und $\sum_{m=-\infty}^{+\infty}$ anstatt $\sum_m$ zu lesen, und wenn $x_n = x_n(t)$ mit $x_n(0) = 0$ die Verrückung des n-ten Punktes bezeichnet, so ist (bis auf einen festen Faktor)

$$\frac{d^2 x_n}{dt^2} = \sum_m \frac{x_m}{n-m} + \Phi_n(\ldots x_m \ldots); \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

das System der exakten Bewegungsgleichungen. Hier ist Φ_n eine Potenzreihe von unendlich vielen Veränderlichen, welche kein lineares Glied enthält; das konstante Glied wäre nämlich

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{n}{|n|} \cdot \log|cn|; \qquad (c = \text{const})$$

und wir wollen dieser formalen Summe den Wert Null beilegen, d. h.

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} = \lim_{N=+\infty} \sum_{n=-N}^{+N}$$

setzen. Der Sinn dieser Annahme liegt auf der Hand; bei den weggelassenen Gliedern ersten Grades würde die entsprechende Summe

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{n}{|n|} \cdot \frac{1}{|n|}$$

1) Vgl. Ann. d. Phys. 81. S. 577 und 81. S. 846. 1926.

unendlich viele positive und negative Glieder haben, die nach Null gehen, so daß die Summe bei angemessener Anordnung der Glieder gegen eine beliebig vorgeschriebene Zahl konvergiert. Mathematisch ist also unsere Annahme der Cauchyschen Hauptwerte in Ordnung und physikalisch besagt sie eine Art des makroskopischen Gleichgewichtes.[1]) Die Wichtigkeit dieser Annahme für jede im guten Sinne des Wortes analytische Grundlegung einer Theorie der unendlichen Systeme scheint M. Born als erster klar erkannt zu haben[2]); allerdings konnte er sie in dieser Richtung eigentlich nicht verwerten, da es ihm an Existenzsätzen fehlte.

Indem man den zu einem festen m gehörigen Bestandteil von Φ_n betrachtet, ersieht man leicht, daß Φ_n durch $\sum_m \frac{|x_m|^2 + |x_n|^2}{(n-m)^2}$, um so mehr durch $\sum_m \frac{|x_m|}{(n-m)^2}$ „majorisiert" wird (in einem leicht verständlichen Sinne; vgl. unten), falls $\sum |x_m|^2$ hinreichend klein ist (von festen, d. h. von n und m unabhängigen Konstanten können wir absehen). Dabei ist die Matrix $\left\| \frac{1}{(n-m)^2} \right\|$ beschränkt, ebenso die Matrix $\left\| \frac{1}{n-m} \right\|$ des linearisierten Systems

$$\frac{d^2 x_n}{dt^2} = \sum_m \frac{x_m}{n-m} \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots),$$

nur ist die letztere nicht auch absolut beschränkt, d. h. die beste Majorantenmatrix $\left\| \frac{1}{|n-m|} \right\|$ ist nicht beschränkt. Es stößt die Behandlung des *linearisierten* Systems dennoch auf keine Schwierigkeit, sie subsumiert sich ja unmittelbar unseren früheren Resultaten. Ich will hier einen entsprechenden Satz beweisen für das obige *exakte* Differentialsystem, also für ein unendliches Differentialsystem, das weder linear noch majorantenmäßig ist. Es liegt in der Natur der Sache, vorauszusetzen, daß die Quadratsumme der Anfangswerte hinreichend klein ist, (bei der obigen Aufgabe handelt es sich dabei wegen $x_n(0) = 0$ bloß um die Geschwindigkeiten). Da die Einheitsmatrix beschränkt ist, so können wir uns auf Systeme von

1) So wird die Gleichverteilung zu einem Lagrangeschen Festpunktenlösung (Librationszentrum).

2) Enc. d. Math. Wiss. 5 [3]. S. 536—537. 1923.

(in bezug auf die Ableitungen aufgelösten) Differentialgleichungen der ersten Ordnung beschränken (man schreibe nur kanonisch das System der Bewegungsgleichungen). Auf Kosten einer Verlegung des Achsenkreuzes des Hilbertschen Phasenraumes werden wir ferner voraussetzen können, daß sämtliche Anfangswerte gleich Null sind.

Es handelt sich also um den einfachsten Fall der bis auf Laplace zurückgehenden Frage der mathematischen Möglichkeit einer räumlichen Gleichverteilung, genauer um die Verträglichkeit einer räumlichen Gleichverteilung mit dem üblichen (s. o.) Potentialansatz. Der übliche Ausweg ist bekanntlich die Annahme einer kosmologischen Absorption. Der Astronom kann sich mit dieser Antwort befriedigen, da ihn die Sache zurzeit praktisch nicht sehr interessiert und da diese Antwort in relativistischer Fassung (kosmologisches Glied der Feldgleichungen) bekanntlich auch andere befriedigende Konsequenzen mit sich bringt. Anders steht es in der Gittertheorie, wo die Annahme eines exponentiellen λ-Faktors für das Potential usw.[1]) gewiß absurd wäre, so daß man sich das oben formulierte Problem wohl etwa dadurch klären wollte, daß nachträglich der Grenzübergang $\lim_{\lambda=0}$ vorzunehmen sei. Damit ist jedoch nichts gewonnen, unser Problem ist eben eigentlich[2]) nur das, *ob* die Aufgabe bei unbegrenzt abnehmender Absorption einer Grenze zustrebt. Ich könnte beweisen, daß die Antwort (entsprechend der Annahme des makroskopischen Gleichgewichtes) bejahend ist, ich werde aber zeigen, daß dies ein Umweg wäre, indem unmittelbar schon $\lambda = 0$ erlaubt und demnach ein Grenzübergang überflüssig ist.

Ich möchte dabei folgendes betonen. Zwar habe ich den unten zu beweisenden Existenzsatz im Mai d. J. gefunden und in den ersten Tagen vom August in einer etwas anderen Fassung (jedoch in einer solchen, mit welcher ich hier auskommen könnte) bei der Redaktion der Math. Ann. eingereicht, ich habe aber, trotz meiner zitierten A. N.-Note, nicht daran gedacht, diesen neuen Satz zur Behandlung der obigen Aufgabe heranzuziehen; die unmittelbare Anregung dazu verdanke ich

1) Vgl. M. Born, a. a. O., S. 717, Fußnote.
2) Vgl. meine Note Astr. Nachr. 223. S. 99—102. 1924.

vielmehr einem Briefe von Hrn. Lichtenstein (datiert vom 19. September), der mir darin mitgeteilt hat, daß er auf Grund von kürzlich von ihm gefundenen potentialtheoretischen Sätzen die Bewegung einer den ganzen dreidimensionalen Raum homogen ausfüllenden, Newtonsch schweren, vollkommen inkohärenten Materie bei plausiblen Anfangswerten für $t = 0$ innerhalb eines hinreichend kleinen Zeitintervalls verfolgen, d. h. beweisen kann, daß sich eine Bewegung herausbildet und daß er so bei Zugrundelegung des Newtonschen Gesetzes keinerlei Schwierigkeit findet; Hr. Lichtenstein hat dabei meine A. N.-Note nicht näher gekannt und so glaubte er, daß ich dort[1]) für den korpuskularen Fall dasselbe Resultat erhalten habe. Dies besteht jedoch nicht, so daß die Verträglichkeit einer Gleichverteiltheit mit einem üblichen Potentialansatz zuerst (wenigstens m. W.) Hr. Lichtenstein bewiesen hat. — Die Bedingung des makroskopischen Gleichgewichtes muß irgendwie gewiß auch bei Hrn. Lichtenstein eintreten; andere Berührungspunkte kann ich nicht erwarten, da Hr. Lichtenstein eine kontinuierlich ausgebreitete Materie betrachtet und ich ein Gitter.

Die Aufgabe reduziert sich auf eine rein mathematische Betrachtung, die ich nämlich derart führen werde, daß dabei das Erfülltsein der Bedingungen trivial ist. Von einer so ausgiebigen Verwertung der Hilbertschen Theorie wie in den beiden ersten Mitteilungen kann wegen der Nichtlinearität nicht die Rede sein, es genügt, wenn der Leser die ohne Vorkenntnis lesbare Abhandlung von Hrn. I. Schur[2]) kennt, wo die weitere Literatur angegeben ist.

Es sei $\delta > 0$, $\sum_k = \sum_{k=1}^{+\infty}$, und $\mathfrak{B}_\delta$ die komplexe Mannigfaltigkeit $\sum_k |x_k|^2 \leqq \delta^2$. Es bezeichne $F(x_1, x_2, \ldots)$ eine Potenzreihe der unendlich vielen Veränderlichen, derart, daß F nach ganzen ($\geqq 0$) Formen wachsenden Grades geordnet und in der Gestalt $\sum_{\nu=0}^{\infty} M_\nu$ geschrieben werden kann, wobei die M_ν

1) Also auf Grund von meinen alten majorantenmäßigen nichtlinearen Sätzen Math. Ann. 95. S. 544—556; 96. S. 284—312. 1926.

2) I. Schur, Journ. f. Math. 140. S. 1 ff. 1910.

solche Mononome von je endlich vielen x_k bedeuten, daß M_μ identisch verschwindet, wenn $M_\nu + M_\mu$ mit $\nu < \mu$ ein Mononom ist. Es bedeute $\bar{F}(x_1, x_2, \ldots)$ die beste Majorante von $F(x_1, x_2, \ldots)$, d. h. die Potenzreihe, in welche F übergeht wenn man die Koeffizienten von F durch ihre Beträge ersetzt, so daß F und $\bar{F}$ identisch sind, wenn die Koeffizienten von F reell und nicht negativ sind. Man setze endlich $[\varphi]_n = \sum_{\nu=0}^{n} A_\nu t^\nu$, wenn $\varphi(t) = \sum A_\nu t^\nu$ und A_ν eine Konstante ist.

Es sei $\{F_i(x_1, x_2, \ldots)\}$ eine solche Folge ($i = 1, 2, \ldots$) von Potenzreihen, bei welcher die folgenden beiden Voraussetzungen erfüllt sind. Erstens sei jedes F_i auf $\mathfrak{B}_\delta$ gleichmäßig und in jedem Punkte von $\mathfrak{B}_\delta$ unbedingt konvergent; dann ist gewiß $\bar{F}_i(|x_1|, |x_2|, \ldots) < +\infty$ in jedem Punkte von $\mathfrak{B}_\delta$. Zweitens sei die Linearform $L(y) = \sum_i F_i y_i$ in jedem Punkte von $\mathfrak{B}_\delta$ im Hilbertschen Sinne beschränkt und zwar gleichgradig auf $\mathfrak{B}_\delta$, so daß es eine Schranke Δ gibt derart, daß $\sum_i |F_i|^2 < \Delta$ in jedem Punkte von $\mathfrak{B}_\delta$. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so sagen wir, daß $\{F_i\}$ beschränkt ist in bezug auf δ. Die Benennung rechtfertigt sich dadurch, daß im homogen-linearen Falle mit $F_i = \sum_k a_{ik} x_k$ die Folge $\{F_i\}$ dann und nur dann beschränkt ist in bezug auf ein gegebenes δ (und damit, der Homogenität zufolge, in bezug auf ein beliebiges δ), falls $\|a_{ik}\|$ im Hilbertschen Sinne beschränkt ist, da letzteres dann und nur dann der Fall ist, wenn

$$\sum_i |\sum_k a_{ik} r_k|^2 < \text{const auf } \mathfrak{B}_1; \quad \sum_k |a_{ik}|^2 < +\infty, \quad i = 1, 2, \ldots$$

und eine Linearform konvergiert auf $\mathfrak{B}_\delta$ dann und nur dann gleichmäßig oder absolut, falls die Quadratsumme ihrer Koeffizienten unbedingt konvergiert. In der obigen mechanischen Aufgabe ist die Folge $\{\bar{F}_i\}$ der besten Majoranten der Differentialkoeffizienten F_i in bezug auf kein δ beschränkt, wohl ist aber $\{F_i\}$ selbst beschränkt in bezug auf ein hinreichend kleines δ; denn nach der Schwarzschen Ungleichung ist mit $\{G_i\}$ und $\{H_i\}$ auch $\{G_i + H_i\}$ beschränkt in bezug auf δ.

Ich behaupte, daß wenn $\{F_i\}$ beschränkt ist in bezug auf δ, das Differentialsystem $\frac{dx_i}{dt} = F_i$ eine und nur eine mit t ver-

schwindende holomorphe Lösung $\{x_i(t)\}$ besitzt; es gibt ein Kreis $|t| < \Theta$ derart, daß in diesem Kreise K_Θ jedes $x_i(t)$ holomorph und $\sum_i |x_i(t)|^2 \leqq \delta^2$ ist; dabei ist der Radius Θ gewiß erlaubt, wenn $\Theta \leqq \frac{\delta}{2\Delta}$ und $\Delta \geqq 1$.

Beweis. Setzt man $s_{in}(t) = [x_i(t)]_n$, so ergibt sich zunächst die formelle Rekursion

$$s'_{in+1}(t) = [F_i(s_{1n}(t),\ s_{2n}(t), \ldots)]_n; \qquad s_{in+1}(0) = 0$$

wobei der Akzent an Stelle von d/dt steht; d. h.

$$s_{in+1}(t) = \int_0^t [F_i(s_{1\nu}(t),\ s_{2\nu}(t), \ldots)]_n \, dt; \qquad \nu \geqq n.$$

Für $\nu = n = 0$ ist also $s_{i1}(t) = t F_i(0, \ldots)$, also auf K_Θ: $\sum_i |s_{i1}(t)|^2 \leqq |t|^2 \Delta < \delta^2$. Setzen wir voraus, daß wir die $s_{i\nu}(t)$ mit $\nu \leqq n$ schon eindeutig bestimmt und dabei gefunden haben, daß $\sum_i' |s_{in}(t)|^2 < \delta^2$ auf K_Θ. Wir wollen von n auf $n+1$ schließen. Da $F_i(x_1, x_2, \ldots)$ auf $\mathfrak{B}_\delta$ gleichmäßig und absolut konvergiert, und da $s_{in}(t)$ ein Polynom vom Grade $\leqq n$ ist, so ist $F_{in}(t) = F_i(s_{1n}(t), \ldots)$ eine auf K_Θ eindeutig bestimmte holomorphe Funktion und nach Voraussetzung ist $\sum_i |F_{in}(t)|^2 < \Delta$ auf K_Θ. Für $\mu < n$ sagt

$$s_{i\mu+1}(t) = \int_0^t [F_{in}(t)]_\mu \, dt$$

nichts Neues aus, während für $\mu = n$ dadurch die $s_{in+1}(t)$ eindeutig erklärt werden. Wir haben zu beweisen, daß

$$\sum_i |s_{in+1}(t)|^2 < \delta^2$$

auf K_Θ.

Man setze $\Psi_n(t; \xi) = \sum_i \xi_i F_{in}(t)$, wobei $\{\xi_i\}$ einen beliebig festgehaltenen Punkt der komplexen Hilbertschen Mannigfaltigkeit $\sum_i |\xi_i|^2 = 1$ bedeutet; es bezeichne $\mathfrak{E}$ diese Mannigfaltigkeit. Laut der Schwarzschen Ungleichung ist die Reihe $\sum_i |\xi_i F_{in}(t)|$ auf K_Θ gleichmäßig konvergent und $< \Delta$ ($\{\xi_i\}$ ist auf $\mathfrak{E}$ festgehalten). Folglich ist $\Psi_n(t; \xi)$ auf K_Θ holomorph

und dem Betrage nach $< \Delta$. Man hat also auf K_Θ nach der Cauchyschen Koeffizientenabschätzung[1])

$$\left|\sum_i \xi_i \frac{s'_{n+1}(t)}{n+1}\right| = \left|\sum_i \xi_i \frac{[F_{in}(t)]_n}{n+1}\right|$$

$$= \frac{1}{n+1}\left|\left[\sum_i \xi_i F_{in}(t)\right]_n\right| = \frac{|[\Psi_n(t;\xi)]_n|}{n+1} < \Delta,$$

und nach der Fejérschen Abschätzung der Mittelsummen[2])

$$\left|\sum_i \xi_i \frac{\sum_{\nu=0}^{n+1} s_{i\nu}(t)}{n+2}\right| = \frac{1}{n+2}\left|\sum_{\nu=0}^{n+1}\sum_i \xi_i \int_0^t [F_{in}(t)]_{\nu-1}\,dt\right|$$

$$= \frac{1}{n+2}\left|\sum_{\nu=0}^{n+1}\int_0^t [\Psi_n(t;\xi)]_{\nu-1}\,dt\right| = \left|\int_0^t \frac{\sum_{\nu=0}^{n+1}[\Psi_n(t;\xi)]_{\nu-1}}{n+2}\,dt\right|$$

$$\leqq \int_0^{|t|} \Delta\,dt = |t|\,\Delta < \Theta\,\Delta.$$

Da die Quadratsumme der Beträge der Koeffizienten einer auf $\mathfrak{E}$ erklärten Linearform bekanntlich vermittelst dem Quadrate der Schranke des Wertevorrates (auf $\mathfrak{E}$) der Linearform abgeschätzt werden kann (dies ist die Umkehrung der Schwarzschen Ungleichung), so ist daher auf K_Θ

$$\sum_i \left|\frac{s'_{n+1}(t)}{n+1}\right|^2 < \Delta^2; \qquad \sum_i \left|\frac{\sum_{\nu=0}^{n+1} s_{i\nu}(t)}{n+2}\right|^2 < \Theta^2\Delta^2,$$

also nach der Schwarzschen Ungleichung

$$\sum_i \left|\frac{\sum_{\nu=0}^{n+1} s_{i\nu}(t)}{n+2} + \frac{t\,s'_{n+1}(t)}{n+2}\right|^2 < \Theta^2\Delta^2 + 2|t|\sqrt{\Theta^2\Delta^2\cdot\Delta^2}$$

$$+ |t|^2\Delta^2 < \Theta^2\Delta^2 + 2\Theta^2\Delta^2 + \Theta^2\Delta^2 \leqq \delta^2,$$

---

1) Vgl. z. B. E. Landau, Darstellung und Begründung usw. Berlin 1916. S. 8.

2) A. a. O., S 9. — Ich möchte jedoch betonen, daß man mit dem Abel-Poisson-Tauberschen Gedankenkreis (wie bei manchen anderen Dingen, so auch) hier sehr wohl auskommen kann, so daß oben die Heranziehung der Mittelsummen weitaus nicht wesentlich ist.

da $|t| < \Theta \leqq \frac{\delta}{2A}$ ist. Ist $\sigma(t) = \sum_{\nu=1}^{n+1} A_\nu t^\nu$ ein Polynom vom Grade $\leqq n+1$, so rechnet man leicht aus die wohlbekannte Tauber sche Identität

$$\sigma(t) = \frac{\sum_{\nu=0}^{n+1} [\sigma(t)]_\nu}{n+2} + \frac{t\,\sigma'(t)}{n+2},$$

nach welcher also

$$\frac{\sum_{\nu=0}^{n+1} s_{i_\nu}(t)}{n+2} + \frac{t\,s'_{i_{n+1}}(t)}{n+2} = s_{i_{n+1}}(t),$$

und daher mit Rücksicht auf die letzte Abschätzung

$$\sum_i |s_{i_{n+1}}(t)|^2 < \delta^2$$

auf K_Θ, womit die vollständige Induktion und der Beweis der Behauptung beendet ist. Denn wegen $|s_{i_n}(t)| < \delta$ ist $x_i(t)$ auf K_Θ konvergent und es genügt $\{x_i(t)\}$ offenbar dem Differentialsystem, da die Abschnitte der darin beiderseits stehenden Potenzreihen in t wegen der Rekursionsformel miteinander bzw. identisch sind. — Es geht aus dem Beweise hervor, daß für sein Gelingen die *Gleichmäßigkeit* der Konvergenz der Differentialkoeffizienten weitaus nicht wesentlich ist.

(Eingegangen 13. Oktober 1926)

6. *Über die lichtelektrische Elektronenemission und das optische Absorptionsvermögen des Kaliums in Abhängigkeit vom Gasgehalt des Metalles;* von *Richard Fleischer*

§ 1. In einer gemeinsam mit H. Dember kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) konnte gezeigt werden, daß mit fortschreitender Entgasung des Kaliums sich sowohl die Lage des selektiven lichtelektrischen Maximums, sowie die des Absorptionsmaximums des Lichtes ändert.

Das Absorptionsmaximum des gashaltigen Kaliums liegt bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$. Mit zunehmender Entgasung wird zuerst die Höhe des Absorptionsmaximums herabgedrückt, bis es schließlich von einem gewissen Entgasungszustande ab nach kürzeren Wellenlängen wandert. Bei sehr sorgfältig ausgeführter Entgasung des Kaliums ließ sich das Absorptionsmaximum des Lichtes bis zur Wellenlänge 313 $\mu\mu$ verschieben.

Die lichtelektrische Elektronenemission zeigt denselben Verlauf, sofern diese auf Einheiten des auffallenden Lichtes bezogen wird.

Ein anderes Bild bietet uns die lichtelektrische Elektronenemission bei Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes. Mit fortschreitender Entgasung des Kaliums nimmt das selektive Maximum bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$ rasch ab, bis schließlich von einem gewissen Entgasungszustande ab die selektive lichtelektrische Elektronenemission in eine normale übergeht.

Das bedeutet aber, daß die bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes auftretenden selektiven Maxima der lichtelektrischen Elektronenemission, deren Lage von dem erreichten Entgasungszustande abhängig ist, von einem gewissen Entgasungsgrade ab der Lichtabsorption am Kalium zugeschrieben werden müssen. Das scharfe selektive lichtelektrische Maximum

1) R. Fleischer u. H. Dember, Zeitschr. f. techn. Phys. 7. S. 133. 1926.

bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$, das bei größerem Gasgehalte auftritt, kann nicht allein mit dem optischen Absorptionsvermögen des Kaliums begründet werden.

§ 2. Im ersten Teile der folgenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, die von H. Dember und mir veröffentlichten Resultate bei direkter Zuführung von Gas zu reproduzieren. Es wird Wasserstoff gewählt, da wir wohl annehmen können, daß seiner Anwesenheit das selektive Maximum des Kaliums bei 436 $\mu\mu$ zuzusprechen ist.[1])

Ferner sollen die Messungen mit linear polarisiertem Lichte mit dem elektrischen Vektor erstens parallel, zweitens senkrecht zur Einfallsebene schwingend ausgeführt werden.

Im zweiten Teile werden mit Hilfe von Zellen in Form von schwarzen Körpern, die für die lichtelektrische Elektronenemission bezogen auf absorbierte Lichteinheiten charakteristischen normalen und selektiven Kurven direkt aus der Messung der Elektronenemission in Abhängigkeit von der Wellenlänge erhalten.

§ 3. Die Untersuchungen, die zu den in § 1 beschriebenen Resultaten führten, wurden so durchgeführt, daß das zur Herstellung des optischen Spiegels nötige Kalium weitgehendst vom absorbierten Gas befreit wurde. Dann überließ man den Spiegel sich selbst, um ihm zur Aufnahme von Gas von den Glaswänden der Zelle oder aus der Kittsubstanz Zeit zu geben. Von Zeit zu Zeit wurde gemessen. Wir verzichteten darauf, durch einen äußeren gewaltsamen Eingriff — etwa durch Schmelzen des Kaliums und Auswaschen der Zelle mit dem geschmolzenen Metall oder durch Entladungen — dem Kalium Gas zuzuführen, um eine Trübung des Spiegels durch Bildung kolloidalen Kaliums zu vermeiden.

Bei den hier zu beschreibenden Versuchen wurde mit Hilfe eines Platinglühdrahtes die Zelle mit Wasserstoff beschickt.

Der Gang der Versuche von der Füllung der Zelle bis zur Messung gestaltet sich in Kürze wie folgt: Der erste Kolben einer fünfstufigen Destillationsvorlage wird mit Kalium gefüllt. Das zum Reinigen des Kaliums benutzte Benzin läßt sich durch Kochen des Metalles im Vakuum entfernen. Der Kochprozeß dauert so lange, bis bei abgestelltem Pumpsystem trotz des

1) G. Wiedmann, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 18. S. 333. 1916.

kochenden Kaliums bestes Vakuum erhalten bleibt. Das Kalium verbleibt noch im ersten Kolben der Vorlage. Nun kann der Glühdraht entgast werden. Ist dies geschehen, so wird die Zelle mit reinstem Wasserstoff gefüllt und dem Draht Zeit gegeben, Wasserstoff zu ad- und absorbieren. Nach dem Abpumpen des Wasserstoffs beginnt die Destillation des Kaliums über die Vorlage in die Zelle.

Nach Herstellung eines optischen Spiegels[1]) gelangte die Absorption und lichtelektrische Elektronenemission an dem scharf entgasten Metall zur Messung. Dann wurde der mit Wasserstoff gesättigte Platindraht vorsichtig geglüht und Wasserstoff für die Absorption durch den Kaliumspiegel freigemacht. Eine Trübung des Spiegels trat nicht ein. Nun konnte wiederum die Absorption des Lichtes und die Elektronenemission gemessen werden.

Bei diesen Messungen kam dieselbe Anordnung zur Anwendung, wie sie in der oben angeführten Veröffentlichung beschrieben wird. Es unterscheidet sich die hier benutzte von der damals benutzten Zelle lediglich dadurch, daß sie einen Ansatz mit dem erwähnten Platinglühdraht besitzt.

Es wird ein monochromatischer, paralleler, linear polarisierter Lichtstrahl verwendet. Die Messungen werden mit polarisiertem Lichte mit dem elektrischen Vektor sowohl parallel, als auch senkrecht zur Einfallsebene schwingend ausgeführt. Der Einfallswinkel beträgt bei allen Messungen 45°.

§ 4. Die Kurven 1 der Figg. 1, 2, 3 sind vor dem Glühen des Platindrahtes gemessen. Sie gelten für entgastes Kalium.

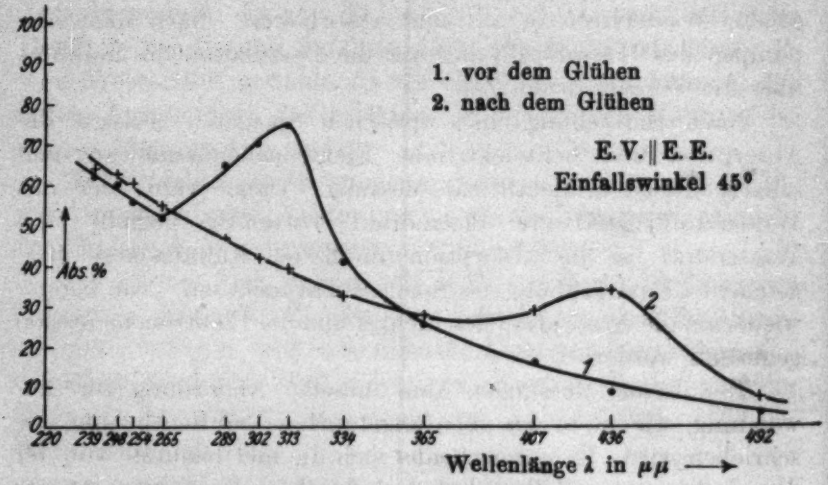
Die Kurven 2 der Figg. 1, 2, 3 sind nach dem Glühen des Platindrahtes gemessen. Sie gelten für gashaltiges, und zwar wasserstoffhaltiges Kalium.

In beiden Fällen ist die Oberfläche des Spiegels vollkommen blank. In keinem Falle ließ sich eine Unebenheit kristallinen Charakters oder eine kolloidale Trübung feststellen. Die Kurven der Figg. 1, 2 und 3 gelten für polarisiertes Licht mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend. Der elektrische Vektor besitzt eine Komponente senkrecht zur Spiegelebene.

---

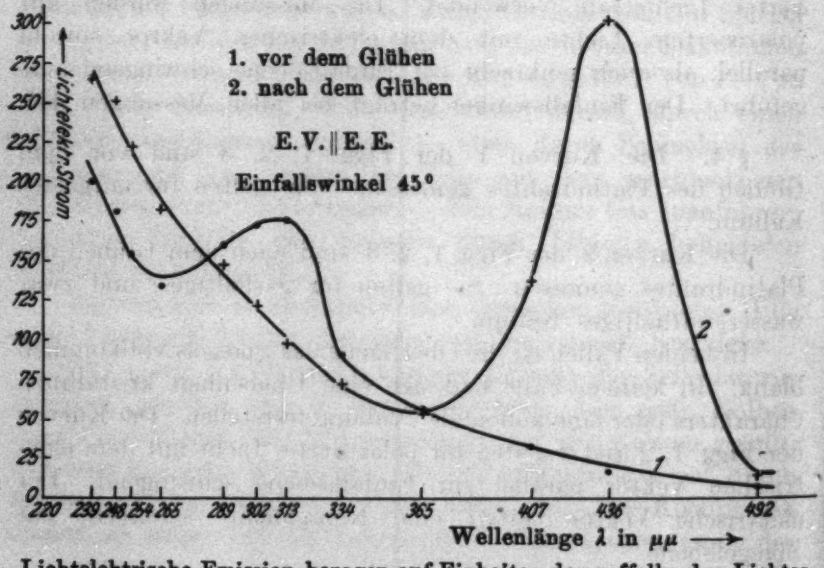
1) Methode an anderer Stelle.

Kurve 1, Fig. 1 zeigt, daß das entgaste Kalium ein Absorptionsmaximum des Lichtes bei der Wellenlänge 313 $\mu\mu$ besitzt. An derselben Stelle tritt ein Maximum der lichtelek-



Optische Absorption in % des auffallenden Lichtes

Fig. 1

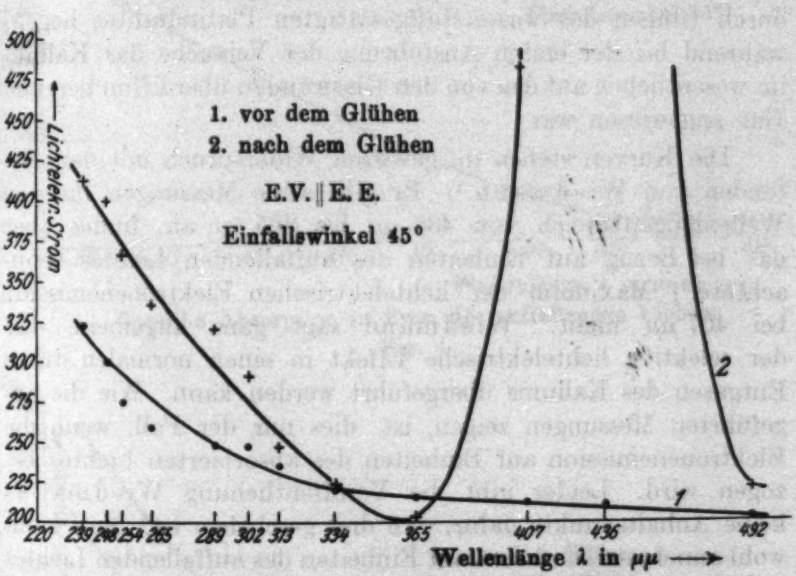


Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes

Fig. 2

trischen Elektronenemission auf, wenn diese auf Einheiten des auffallenden Lichtes bezogen wird (Kurve I, Fig. 2). Wird die Elektronenemission auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen (Kurve 1, Fig. 3), so verschwindet das Maximum und die selektive Kurve geht in eine normale über.

Das selektive Maximum der Elektronenemission an der Stelle 313 $\mu\mu$ der Kurve 1, Fig. 2, muß auf die erhöhte



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

Fig. 3

Absorption des Lichtes in diesem Bereiche zurückgeführt werden.

Kurve 2, Fig. 2, zeigt, daß das wasserstoffhaltige Kalium ein Absorptionsmaximum des Lichtes bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$ besitzt. Das selektive Maximum der Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes (Kurve 2, Fig. 2), liegt an derselben Stelle. Beziehen wir jetzt die Elektronenemission auf Einheiten des absorbierten Lichtes (Kurve 2, Fig. 3), so verschwindet das selektive Maximum nicht, sondern tritt noch stärker hervor. Es kann also nicht der Absorption des Lichtes in diesem Bereiche allein zugeschrieben werden.

Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denen, die schon früher von H. Dember und mir im Warburgheft der Zeitschr. f. techn. Phys. veröffentlicht wurden. Während dort das Verschieben der Maxima von 313 $\mu\mu$ bis 436 $\mu\mu$ Schritt für Schritt zu verfolgen ist, springt hier das Maximum der Lichtabsorption, sowie der Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, sofort von 313 $\mu\mu$ auf 436 $\mu\mu$ über. Dies dürfte an der verhältnismäßig raschen Gaszufuhr durch Glühen des wasserstoffgesättigten Platindrahtes liegen, während bei der ersten Ausführung der Versuche das Kalium im wesentlichen auf das von den Glaswänden überdiffundierende Gas angewiesen war.

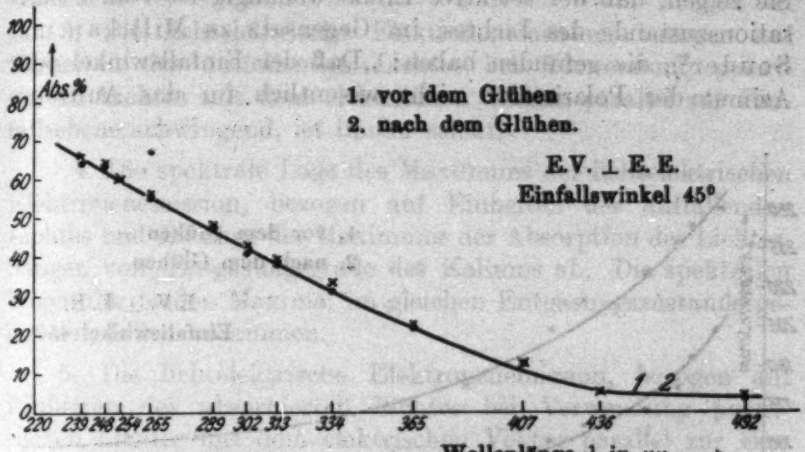
Die Kurven stehen im gewissen Widerspruch mit den Befunden von Wiedmann.[1]) Er gibt seine Messungen für den Wellenlängenbereich von 436 $\mu\mu$ bis 365 $\mu\mu$ an, findet aber das bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes beobachtete[2]) Maximum der lichtelektrischen Elektronenemission bei 407 $\mu\mu$ nicht. Wiedmann sagt ganz allgemein, daß der selektive lichtelektrische Effekt in einen normalen durch Entgasen des Kaliums übergeführt werden kann. Wie die angeführten Messungen zeigen, ist dies nur der Fall, wenn die Elektronenemission auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen wird. Leider gibt die Veröffentlichung Wiedmanns keine Anhaltspunkte dafür, daß dies geschehen ist. Man kann wohl annehmen, daß dort auf Einheiten des auffallenden Lichtes bezogen wird, da die Absorption des Lichtes nicht gleichzeitig gemessen wurde.

§ 5. Es gehören die Kurven 1 der Figg. 4, 5 und 6 wieder dem entgasten Kalium, die Kurven 2 der Figg. 4, 5 und 6 dem wasserstoffhaltigen an. Die Kurven der Figg. 4, 5 und 6 sind mit polarisiertem Lichte mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend aufgenommen. Der elektrische Vektor besitzt also keine Komponente senkrecht zur Spiegelebene. Die Kurven der lichtelektrischen Elektronenemission am entgasten und am wasserstoffhaltigen Kalium zeigen hier sowohl bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes, als auch bei

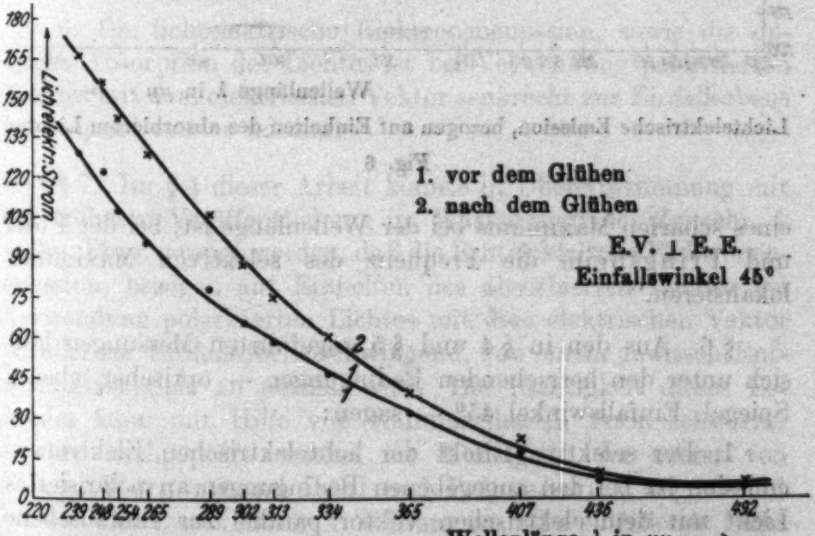
1) G. Wiedmann, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 17. S. 343. 1915.

2) R. Fleischer u. H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 133. 1926.

Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes einen normalen Verlauf.



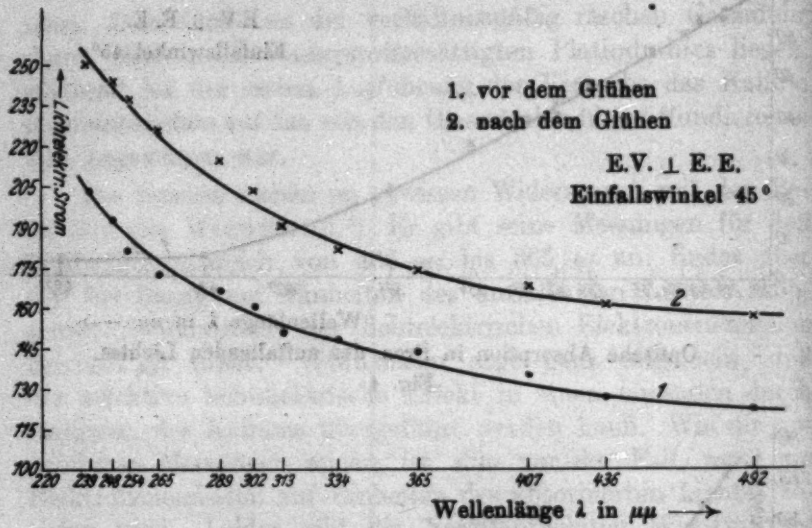
Optische Absorption in Proz. des auffallenden Lichtes
Fig. 4



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes
Fig. 5

Ebenfalls verschwinden hier die Maxima der Absorption des Lichtes an Kalium. Die beiden Kurven vor und nach der

Wasserstoffbeladung decken sich. Diese Resultate sind eine Bestätigung früherer Messungen von Pohl und Pringsheim.[1]) Sie zeigen, daß der selektive Effekt abhängig ist vom Polarisationszustande des Lichtes, im Gegensatz zu Millikan und Souder[2]), die gefunden haben: „Daß der Einfallswinkel oder Azimut der Polarisation nicht wesentlich für das Auftreten



Lichtelektrische Emission, bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

Fig. 6

eines scharfen Maximums bei der Wellenlänge ist, bei der Pohl und Pringsheim die Frequenz des selektiven Maximums lokalisieren."

§ 6. Aus den in § 4 und § 5 angeführten Messungen läßt sich unter den herrschenden Bedingungen — optischer, ebener Spiegel, Einfallswinkel 45° — sagen:

1. Der selektive Effekt der lichtelektrischen Elektronenemission ist bei den angegebenen Bedingungen an polarisiertes Licht mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend gebunden.

---

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, „Die lichtelektrischen Erscheinungen", Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1914.

2) R. A. Millikan u. W. H. Souder, Proc. nat. Akad. 2, S. 19. 1916.

2. Die Absorption polarisierten Lichtes mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, ist am Kalium selektiv.

3. Die lichtelektrische Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes bei Verwendung polarisierten Lichtes mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, ist immer selektiv.

4. Die spektrale Lage des Maximums der lichtelektrischen Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und die Lage des Maximums der Absorption des Lichtes, hängen vom Entgasungsgrade des Kaliums ab. Die spektralen Lagen der beiden Maxima, im gleichen Entgasungszustande gemessen, fallen zusammen.

5. Die lichtelektrische Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes bei Verwendung polarisierten Lichtes mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, wird im vorgeschrittenen Entgasungszustande des Metalles normal. Wasserstoffhaltiges Kalium behält das Maximum bei 436 $\mu\mu$.

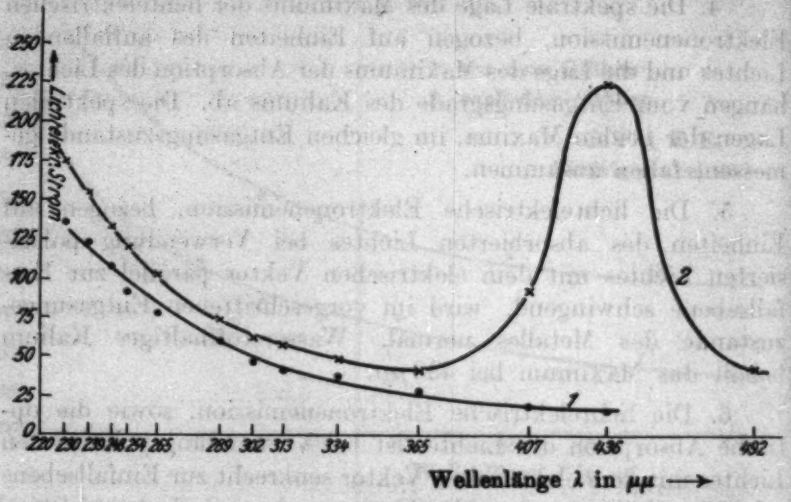
6. Die lichtelektrische Elektronenemission, sowie die optische Absorption des Lichtes ist bei Verwendung polarisierten Lichtes mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend immer normal.

§ 7. Im § 4 dieser Arbeit konnte in Übereinstimmung mit der früheren Veröffentlichung im Warburgheft der Zeitschr. f. techn. Phys. gezeigt werden, daß die lichtelektrische Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes bei Verwendung polarisierten Lichtes mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, von einem gewissen Entgasungszustande an normal wird. Die Richtigkeit dieses Befundes kann mit Hilfe von Kaliumzellen in Form schwarzer Körper nachgeprüft werden, ein Kunstgriff, der zuerst von Simon Werner[1]) und Pohl und Pringsheim[2]) angewendet wurde. Der Zweck dieser Anordnung ist, alles einfallende Licht

1) S. Werner, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 8. S. 27. Upsala 1912.

2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 15. S. 173. 1913.

zur Absorption zu bringen und so die Emission pro absorbierte Lichteinheit zu erhalten. Es wurden zu diesem Zwecke schwarze Körper hergestellt. Die Kugelzellen waren innen nicht versilbert. Das Kalium wurde direkt auf die vorher ausgeglühte Glaswand destilliert. Die Destillation wurde erst dann beendet, wenn die Kaliumschicht so stark war, daß das Licht einer hochkerzigen Lampe nicht hindurchdringen konnte. Die Destillation



Lichtelektrische Emission der Kaliumzellen in Form schwarzen Körper, unpolarisiert

Fig. 7

geschah wieder über fünf Vorlagen. Die eine Zelle wurde sofort nach beendetem Überdestillieren abgeschmolzen. Die andere wurde mit Wasserstoff von 1 mm Quecksilbersäule gefüllt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abpumpen des Wasserstoffs konnte auch diese abgeschmolzen werden. Keine der beiden Zellen zeigte einen Beschlag von kolloidalem Kalium.

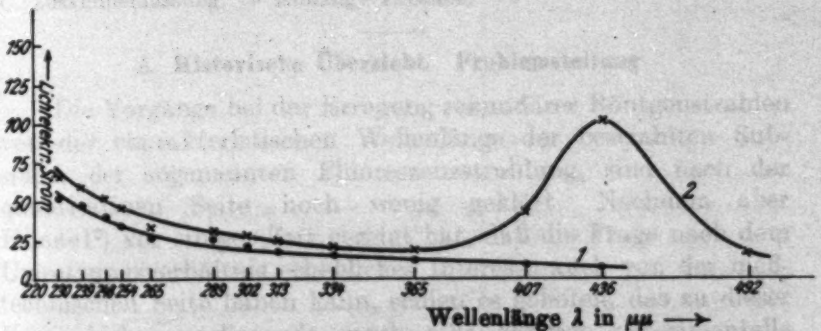
Die Kurven 1 der Figg. 7 und 8 gelten für den schwarzen Körper mit entgastem Kalium. Die Kurven 2 der Figg. 7 und 8 für den schwarzen Körper mit wasserstoffhaltigem Kalium.

Fig. 7 stellt die Verhältnisse bei Verwendung unpolarisierten Lichtes dar, und Fig. 8 die bei Verwendung polarisierten

Lichtes. Die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors spielt in diesem Falle keine Rolle, da ein optischer, ebener Spiegel nicht vorhanden ist. Der elektrische Vektor hat stets Komponenten senkrecht zur Metalloberfläche.

Die Messungen wurden hier ausgeführt mit polarisiertem Lichte mit dem elektrischen Vektor einmal horizontal und dann vertikal schwingend. Die beiden so erhaltenen Kurven der lichtelektrischen Elektronenemission sind in guter Übereinstimmung.

Wir erhalten, wie zu erwarten war, am entgasten Kalium den normalen Photoeffekt, und am wasserstoffhaltigen den



Lichtelektrische Emission der Kaliumzellen in Form schwarzen Körper, polarisiert
Fig. 8

selektiven Photoeffekt mit dem Maximum bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$.

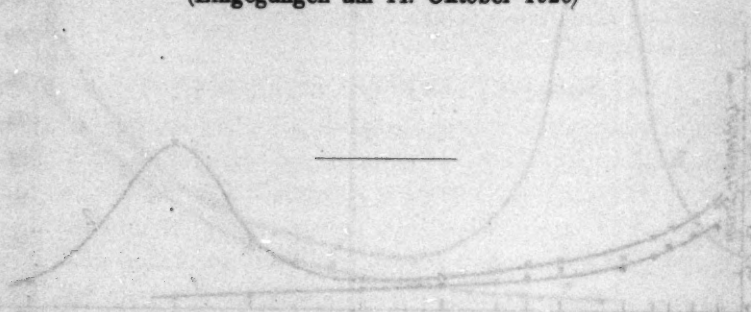
Im Warburgheft der Naturwissenschaften weist Pohl[1]) darauf hin, daß das Verfahren, mit dem schwarzen Körper die Emission pro absorbierte Lichteinheit zu messen, nur so lange Berechtigung hat, als die Zentren des selektiven Photoeffektes in die Metall-Atome oder -Moleküle des festen Metalles verlegt werden. Wenn aber die Zentren des selektiven Photoeffektes in solche Metall-Atome oder -Moleküle verlegt werden, „die dem festen Metall in einer Adsorptionsschicht als zweidimensionaler Dampf vorgelagert sind", so mißt man mit Hilfe der schwarzen Körper auf elektrischem Wege das optische Absorptionsspektrum der adsorbierten Metall-Atome oder -Moleküle. Wenn wir uns der

1) R. Pohl, Naturwissenschaften **14**. S. 214. 1926.

Anschauung Pohls nicht verschließen, so zeigen die Messungen an den schwarzen Körpern zum mindesten, daß bei entgastem Kalium Zentren des selektiven Photoeffektes in diesem Sinne nicht vorhanden sind. Der selektive Photoeffekt bei der Welle 436 $\mu\mu$ bleibt demnach, abgesehen vom Polarisationszustande des verwendeten Lichtes, an die Gegenwart von Wasserstoff gebunden.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im August 1926.

(Eingegangen am 14. Oktober 1926)



7. *Messungen über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz*[1]; *von Meint Ihmels Harms*

Inhalt: A. Einleitung; Historische Übersicht. — B. Durchführung der Untersuchung. — 1. Beschreibung der Apparatur. — 2. Ausführung der Messungen. — 3. Verwertung der Meßresultate. — 4. Ergebnisse. — C. Zusammenfassung. — Anhang: Tabellen.

A. Historische Übersicht. Problemstellung

Die Vorgänge bei der Erregung sekundärer Röntgenstrahlen von der charakteristischen Wellenlänge der bestrahlten Substanz, der sogenannten Fluoreszenzstrahlung, sind nach der quantitativen Seite noch wenig geklärt. Nachdem aber Kossel[2]) vor einiger Zeit gezeigt hat, daß die Frage nach dem Umsetzungsverhältnis erhebliches Interesse auch von der meßtechnischen Seite haben kann, schien es geboten, das zu dieser Frage bisher vorliegende, noch sehr dürftige experimentelle Material zu vermehren.

Die Frage der Fluoreszenzergiebigkeit hängt eng zusammen mit der Frage nach der Menge der lichtelektrisch aus dem bestrahlten Material ausgelösten Elektronen. Beide Probleme sind hauptsächlich von Barkla und Mitarbeitern, insbesondere Sadler[3]), bearbeitet worden. Sadler verwendet als Primärstrahlung die Eigenstrahlung verschiedener Substanzen und untersucht das Verhältnis der von der Primär- und der K-Sekundärstrahlung erzeugten Ionisation. Die gemessenen Werte werden unter möglichster Berücksichtigung der Raum-

1) Kieler Dissertation 1926.

2) W. Kossel, Über die Ergiebigkeit der Röntgenfluoreszenz und die Frage des Intensitätsvergleichs an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. Ztschr. f. Phys. **19**. S. 333. 1923.

3) C. A. Sadler, Phil. Mag. **17**. S. 739. 1909; **18**. S. 107. 1909; **19**. S. 337. 1910; **21**. S. 659. 1911; **22**. S. 447. 1911. Zusammenfassung in C. G. Barkla, Bakerian Lecture, Phil. Trans. **217**. S. 315. 1917. Barkla und Dallas, Phil. Mag. **47**. S. 1. 1924.

winkel- und Absorptionsverhältnisse auf das Verhältnis der gesamten Fluoreszenzenergie zu dem auf den K-Absorptionssprung entfallenden Anteil der absorbierten Primärenergie umgerechnet, da nur die infolge des K-Absorptionssprunges mehr absorbierte Energie zur Entstehung der K-Sekundärstrahlung beträgt. Die Werte von Sadler werden von Kossel benutzt, wir kommen noch darauf zurück.

Die andere Seite der Energiebilanz, die Elektronenenergie, ist ebenfalls von Sadler, dann von Barkla, Shearer, Barkla und Dallas u. a. untersucht. Eine von letzteren über die bisher vorhandenen Resultate gegebene Übersicht zeigt geringe Übereinstimmung zwischen den einzelnen Autoren. In der Bakervorlesung folgert Barkla z. B. aus seinen Beobachtungen, daß speziell beim Brom bei Überschreiten der Absorptionsgrenze gerade eine Hälfte der mehrabsorbierten Primärenergie in Wellenstrahlung, die andere Hälfte in Elektronenstrahlung umgesetzt werde. Nach der ebendort gegebenen Figur müßte im wesentlichen dasselbe auch von den Elementen mit höheren Ordnungszahlen zu erwarten sein, während die neueren Messungen von Barkla und Dallas bei Silber einen Zuwachs an Elektronenenergie von nur 7 Proz. der mehrabsorbierten Primärenergie zu ergeben scheinen.

Zur Kritik der vorliegenden Ergebnisse hat schon Kossel darauf hingewiesen, daß die von Barkla wenigstens in den früheren Arbeiten gemachte Voraussetzung gleicher Geschwindigkeit bei allen ausgelösten Elektronen theoretisch sehr unwahrscheinlich ist. Ebenso — diese Bemerkung trifft auch Sadler — ist die Gleichsetzung von Ionisierung und Energie anfechtbar, sobald verschiedene Frequenzen in Frage kommen. Sadler rechnet weiterhin mit einer einheitlichen Eintritts- und Austrittsrichtung der Primär- bzw. Sekundärstrahlung, und setzt schließlich die Ionisierung dem Absorptionskoeffizienten der Kammerfüllung proportional, was bei dünnen Schichten richtig wäre, aber bei den tatsächlichen Dimensionen des Strahlweges vor und in der Kammer schon einen merklichen Fehler ergibt.

Kossel definiert nun vom extrem quantentheoretischen Standpunkt einen Umsetzungskoeffizienten u derart, daß von n_p absorbierten (d. h. hier und im folgenden: infolge des K-Sprunges mehr absorbierten) primären Energiequanten die Anzahl

(1) $$n_s = u \cdot n_p$$

als sekundäre Quanten der Frequenz ν_s wieder austreten. Das Intensitätsverhältnis r beider Strahlungen ist dann:

$$r = \frac{I_s}{I_P} = \frac{n_s h \nu_s}{n_P h \nu_P} = u \frac{\nu_s}{\nu_P} \tag{2}$$

und wenn man die Ionisationsfähigkeit der Frequenz ν pro Energieeinheit mit $f(\nu)$ bezeichnet, so wird das Verhältnis der Ionisationen:

$$\frac{J_s}{J_P} = u \frac{\nu_s \cdot f(\nu_s)}{\nu_P \cdot f(\nu_P)} \tag{3}$$

Das ist gerade die von Sadler beobachtete Größe (dort mit k/λ' bezeichnet). Daraus folgt:

$$u = \frac{J_s \nu_P f(\nu_P)}{J_P \nu_s f(\nu_s)}. \tag{4}$$

Nach dem Vorschlage von Holthusen[1]) berechnet Kossel die Funktion $f(\nu)$ aus den Lenardschen Daten über die Ionisation von Kathodenstrahlen bekannter Geschwindigkeit unter der eingehend diskutierten Voraussetzung, daß jedes Lichtquant seine Energie in ein lichtelektrisch ausgelöstes Elektron hineinsteckt. Kossel findet so zunächst, daß u für jede Substanz als konstant, d. h. von der Anregungsfrequenz unabhängig, anzusehen ist. Es ergeben sich die Werte:

	Cr	Fe	Co	Cu	Zn
$u =$	0,23	0,32	0,39	0,42	0,51.

In der Kosselschen Arbeit wird keine Rücksicht auf die Frequenzunterschiede in der K-Sekundärstrahlung genommen, vielmehr mit der Frequenz der α-Gruppe, als der intensivsten, gerechnet. Bei genauerer Rechnung würde an Stelle unserer Gl. (2) zu setzen sein:

$$\frac{I_s}{I_P} = u_\alpha \frac{\nu_\alpha}{\nu_P} + u_\beta \frac{\nu_\beta}{\nu_P} + u_\gamma \frac{\nu_\gamma}{\nu_P}. \tag{5}$$

Zu einem ganz ähnlichen Ansatz gelangt Bothe.[2]) Er geht aber davon aus, daß die Primärenergie nur in Portionen vom Betrage $h \nu_k$ aufgenommen wird, die gerade zur Anregung ausreichen (ν_k = Anregungsfrequenz). Den Bruchteil der Energie, der wieder als Welle ausgesandt wird, bezeichnet er mit w. Der

1) H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 26. S. 211. 1919.

2) W. Bothe, Physik. Ztschr. 26. S. 410. 1925, dazu Nachtrag S. 473.

Bothesche Ansatz geht in den nach Gl. (5) erweiterten Kosselschen Ansatz über, wenn man setzt:

$$w = \frac{u_\alpha \nu_\alpha + u_\beta \nu_\beta + u_\gamma \nu_\gamma}{\nu_k}; \tag{6}$$

er stellt demnach eine Mittelbildung über die Ergiebigkeiten der Einzelfrequenzen unter Umrechnung auf die Anregungsfrequenz dar und bietet, wie Bothe in seinem Nachtrag selbst bemerkt, dem Kosselschen gegenüber nichts Neues.

Da nach den hier benutzten theoretischen Vorstellungen die Rückkehr des Atoms aus dem angeregten in den normalen Zustand nicht mehr unter dem Einfluß des Anregungsprozesses steht, so wird der Umwandlungskoeffizient nur eine Angelegenheit des Atominnern, und damit, wie von beiden Autoren betont wird, nur von dem angeregten Atom selbst, dagegen nicht von der Primärfrequenz abhängig sein. Das zeigen ja auch Sadlers Messungen nach der Kosselschen Umrechnung.

Die zahlenmäßigen Werte sind dabei, weil noch teilweise der oben gegebenen Kritik unterliegend, weniger sicher, als die Konstanz des u für jedes Element. Insbesondere weist schon Kossel darauf hin (a. a. O. S. 345), daß nach anderen Erfahrungen die Sadlerschen Werte möglicherweise zu klein sind. Daß allerdings u bzw. $w = 1$ wird, ist ausgeschlossen nach einer von Kossel in einer Fußnote herangezogenen Arbeit von Meitner[1]) und den von Bothe angeführten Beobachtungen von Auger.[2]) Auch Messungen von Elektronenenergie durch Sadler werden von Bothe in diesem Sinne gedeutet, und zwar muß danach zumindest für Fe und Zn $w < {}^3/_4$ sein.

Gegen die von Kossel verwendete, auf den Vorschlag von Holthusen zurückgehende Berechnungsmethode der Ionisationsfähigkeit verschiedener Frequenzen sind in letzter Zeit Bedenken laut geworden. Zwar kommen die Messungen von Boos[3]) und Kriegesmann[4]), die bei kürzeren Wellenlängen den entgegengesetzten Gang der Frequenzabhängigkeit wie Holthusen finden, für das hier interessierende Gebiet nicht in Frage. Wohl aber finden einmal Kulenkampff[5]) und dann

1) L. Meitner, Ztschr. f. Phys. **17**. S. 54. 1923.
2) P. Auger, C. R. **180**. S. 65. 1925.
3) B. Boos, Ztschr. f. Phys. **10**. S. 1. 1922.
4) L. Kriegesmann, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 542. 1925.
5) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**. S. 97. 1926.

auch Kircher und Schmitz[1]) im Wellenlängengebiet von 0,5—1,5 Å.-E. ebenfalls im Widerspruch zu Holthusen eine genaue Proportionalität zwischen Ionisation und Energie, d. h. in unserer Ausdrucksweise $f(\nu) = \text{const}$. Allerdings zeigt der Proportionalitätsfaktor noch sehr geringe Sicherheit: Kulenkampff findet 35, die beiden anderen Autoren 21 Volt Energiebedarf für die Erzeugung eines Ionenpaares. Auch ist der einzige Einwand, den Kulenkampff gegen die Holthusensche Methode erhebt, als überholt zu betrachten, nachdem Kossel eine Neuberechnung der Funktion $f(\nu)$ unter Zugrundelegung einer definierten Reichweite der Kathodenstrahlen an Stelle eines Exponentialgesetzes der Absorption vorgenommen hatte.[2]) (Dabei bleibt natürlich bestehen, daß die durch Interpolation zu überbrückenden Zwischenräume zwischen den Elektronengeschwindigkeiten, für deren Ionisationsvermögen Messungen vorliegen, sehr groß sind.) Bei dieser Neuberechnung änderten sich zwar die Absolutwerte; die Frequenzabhängigkeit blieb aber qualitativ dieselbe. Ebenso bestätigten sich die weiteren Schlußfolgerungen Kossels hinsichtlich der Konstanz der Umwandlungskoeffizienten. Man wird sich unter diesen Umständen kaum schon für die eine oder die andere Ionisierungsfunktion $f(\nu)$ entscheiden dürfen.

Die vorliegende Arbeit verfolgt nun das Ziel, die Umsetzung der Primärenergie in Sekundärstrahlung bei verschiedenen Substanzen mit einer in Rücksicht auf die mathematische Beherrschung aller Raumwinkel- und Absorptionsverhältnisse gewählten Apparatur messend zu verfolgen und daraus auf den Umsetzungskoeffizienten speziell des Molybdäns zu extrapolieren unter Vermeidung aller hypothetischen Voraussetzungen. Um den Bedenken Rechnung zu tragen, die Kossel a. a. O. gegen Luft als Ionisationskammerfüllung wegen ihres Argongehaltes geltend macht, wurde sowohl mit Luft, wie mit Kohlendioxyd in den Ionisationskammern gemessen.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen (Fig. 1): Ein von einer Röntgenröhre R geliefertes homogenes Primärstrahlenbündel mit der α-Frequenz des Molybdäns durchsetzt eine Ionisationskammer K_1 und trifft auf eine dahinterstehende

1) Kircher u. Schmitz, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 484. 1926.

2) Vorgetragen auf der Tagung der D. Phys. Ges., Gauverein Niedersachsen am 14. II. 1926. Reichweitemessungen von C. T. R. Wilson.

drehbare Fläche S aus der Substanz, deren Sekundärstrahlung gemessen werden soll. Ihr gegenüber fängt eine zweite größere Ionisationskammer K_2 die Sekundärstrahlung auf. Aus der gemessenen Wirkung wird rechnerisch das Verhältnis der absorbierten Primärenergie zum α-Anteil der gesamten in den Raumwinkel 4π ausgestrahlten Sekundärenergie, beide in Ioni-

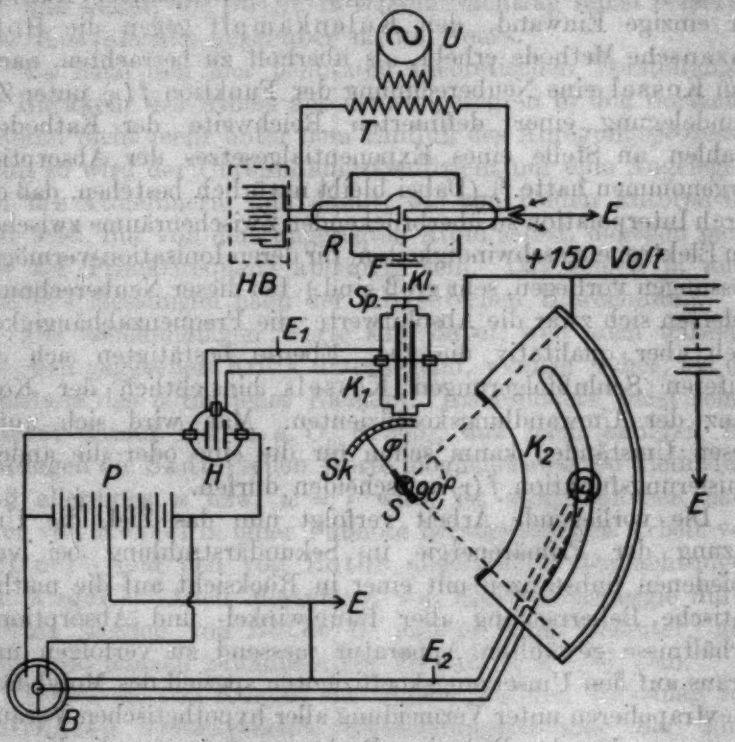


Fig. 1. Versuchsanordnung

sationsmaß gemessen, ermittelt. Tab. 3, Spalte 3, und Figg. 9 und 10, Kurve I, zeigen das Ergebnis. Die Darstellung geschah aus später zu erörternden Gründen in logarithmischen Koordinaten. Durch Multiplikation mit dem Frequenzverhältnis $\frac{\nu_p}{\nu_a}$ gewinnt man daraus die Größen $u_a \frac{f(\nu_a)}{f(\nu_p)}$ (Kurve II von Figg. 9 und 10). Aus dem Verlauf dieser Werte in der Reihe von Fe ($Z = 26$) bis Se ($Z = 34$) wird dann auf den Wert für Mo

($Z = 42$) extrapoliert.[1]) Da hier $\nu_a = \nu_P$ und damit auch $\frac{f(\nu_a)}{f(\nu_P)} = 1$ wird, so erhalten wir aus den beiden Kurven denselben Wert u_a des Molybdäns, ohne einer Voraussetzung über die „Ionisierungsfähigkeit" $f(\nu)$ zu bedürfen. Wir finden $u_a = 0{,}69$.

Will man sich auch ein Bild über die u_a der einzelnen zur Messung benutzten Substanzen machen, so braucht man die Funktion $f(\nu)$. Die Resultate von Kulenkampff und Kircher und Schmitz vertragen sich nach den Messungen Sadlers nicht mit der Konstanz der u; nimmt man nach diesen Autoren $f(\nu) = \text{const.}$ im Bereich von 0,5—1,5 Å-E. an, so sind die gemessenen Werte $u_a \frac{f(\nu_a)}{f(\nu_P)}$ zugleich die u_a-Werte der verwendeten Substanzen, allerdings nur für die eine Primärfrequenz $\nu_P = \nu_a$ Mo.

Setzen wir aber den von Kossel aus den Lenardschen Kurven neuberechneten Verlauf von $f(\nu)$ voraus, so ist u_a eine Atomkonstante, und es ergibt sich eine dritte Kurve (III in Figg. 9 und 10) der u_a, die natürlich auch durch den für Mo ermittelten Wert hindurchgehen muß. Die Zahlenwerte sind ebenso wie die daraus errechneten Werte für $u_{\beta\gamma}$ und die Bothesche Konstante w in Tab. 4 angegeben.

B. Durchführung der Untersuchung

1. Beschreibung der Apparatur

Strahlenquelle. Die Primärstrahlung wurde geliefert von einer technischen Mediaröhre der Firma Müller in Hamburg (R in Fig. 1), der von einem Umformeraggregat U durch Vermittlung des Transformators T die nötige Spannung, etwa 30000 Volt (Parallelfunkenstrecke etwa 10—11 mm zwischen Kugeln von 1 cm Radius), zugeführt wurde. Die Gleichrichtung geschah durch die Röhre selbst. Zur Abschirmung seitlicher

1) Da in der Nähe der Mo-K_a-Linie das Verhältnis zwischen ihr und dem weißen Grunde durch die Filterung nicht verändert wird, muß man bei einem Filterverfahren stets mit einem Band weißer Strahlung um die Linie rechnen. Liegt die Anregungsgrenze des Sekundärstrahlers so nahe, daß sie hier hereinrückt, so ist nicht mehr die ganze auffallende Strahlung anregefähig. In der Tat wich die Wirkung auf das nächstliegende Element, Sr, merklich aus dem regelmäßigen Fortschreiten der anderen nach unten ab. Der Sr-Wert wurde also vom Extrapolationsverfahren ausgeschlossen.

Strahlung steckte die ganze Röhre in einem Topf aus 3 mm dickem Blei, der nur aus einem Spaltfenster die nötige Strahlung austreten ließ. Die Antikathode bestand aus Molybdän; der Brennfleck war linienförmig, und bei der gewählten Röhrenstellung verließ das zur Messung benutzte Strahlenbündel die Antikathode in der Längsrichtung des Brennfleckes nahezu streifend, so daß die Antikathode sich verhielt wie eine punktförmige Strahlenquelle von hoher Intensität. Das Filter F war aus Löschpapier, das mit einer Zirkonnitratlösung getränkt und dann getrocknet war; der Zirkongehalt war so berechnet, daß die $\beta\gamma$-Liniengruppe reichlich zehnmal so stark geschwächt wurde wie die α-Gruppe. Der Spalt Sp blendete dann ein Strahlenbündel von etwa 1 mm Breite und 9—10 mm Höhe aus, das die erste Ionisationskammer K_1 durchsetzte und schließlich, nun rund 3 mm breit und 14—15 mm hoch, auf den Sekundärstrahler S fiel.

Ionisationskammern. Die *primäre Ionisationskammer* war ein 12,2 cm langes zylindrisches Rohr. Im Innern trug sie zwei isoliert eingeführte Plattenelektroden (parallel zum Strahlenbündel), von denen die eine auf + 150 Volt aufgeladen war. Die andere führte zu einem Hankelschen Elektrometer H. Stirn- und Rückseite waren mit schmalen Schlitzen versehen, die mit sehr dünnen Zelluloidhäutchen Trenktrogscher Art[1]) überklebt waren. Die *Sekundärkammer* sollte einmal aus der gegen die Primärstrahlung verhältnismäßig schwachen Sekundärstrahlung eine genügende Ionenmenge erzeugen, zweitens aber die Möglichkeit bieten, alle Absorptions- und Raumwinkelverhältnisse rechnerisch zu erfassen. Nach vielfachen Überlegungen wurde schließlich folgende Form gewählt: Die Kammer K_2 umfaßt den Sekundärstrahler S konzentrisch in einem Winkelbereich von etwas mehr als 90°. Der Radius der Vorderwand d beträgt 8 cm, die Tiefe der Kammer ebenfalls. Doch stand für die Absorption nur eine Tiefe von $L = 7{,}6$ cm zur Verfügung, da die Rückseite mit einer gleichförmigen Schicht graphitierten Paraffins Ps bedeckt war. Wie Becker und Holthusen gezeigt haben[2]), kann man dann annehmen, daß der Wirkungsausfall an der Wand und die Streuung des

1) W. Trenktrog, Dissertation, Kiel 1923. Vgl. auch E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen.

2) Becker u. Holthusen, Ann. d. Phys. **64**. S. 265. 1921.

Wandmaterials sich gerade kompensieren, so daß man mit dem tatsächlichen Volumen als dem Absorptionsvolumen rechnen darf. In der Vorderwand befindet sich (Fig. 2) ein Spalt von 2 cm Höhe; um Sekundärstrahlerregung am Messingrand zu vermeiden, wurde noch eine Blende aus Aluminium (*Bl*) mit einem Ausschnitt von 1,9 cm Höhe vorgesetzt. Die Winkel von der Mitte des Sekundärstrahlers bis zu den seitlichen Blendenrändern umfaßte gerade 90° (Figg. 1 und 4). Verschlossen war der Spalt an der Rückseite mit dünnem graphitiertem Papier, so daß auch hier ausreichende Kompensation der Wandwirkung

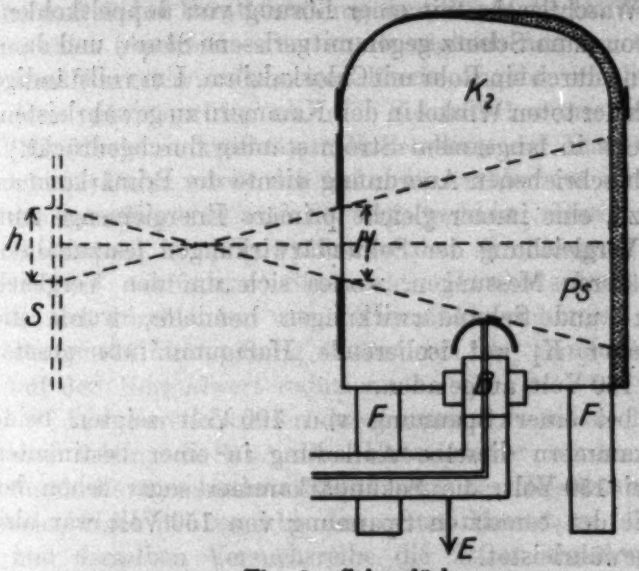


Fig. 2. Sekundärkammer

erreicht war (vgl. Becker und Holthusen, a. a. O.). Der Deckel war gewölbt; damit waren tote Winkel im elektrischen Felde vermieden; auch die seitlichen Ecken waren mit graphitiertem Paraffin ausgerundet. Ebenso bestimmte sich die Form der Innenelektrode aus diesem Gesichtspunkt einer möglichst gleichmäßigen Feldverteilung; im Querschnitt halbkreisförmig, folgte sie der Krümmung der Kammer (Fig. 1) und war an den Enden durch angelötete Viertelkugeln abgerundet. Die Innenelektrode lag so tief, daß sie von der Strahlung nicht getroffen werden konnte; ihre Verbindung mit dem Elektrometer ging durch eine Bernsteinisolation *B* in das geerdete Schutzrohr hinein, das seinerseits durch Hartgummi *H* von

dem Kammerboden getrennt war. Die Kammer stand auf Hartgummifüßen, sie wurde auf + 150 Volt aufgeladen. Als anzeigendes Instrument diente ein Dolezaleksches Binantelektrometer mit Lichtzeigerablesung (B in Fig. 1). Selbstverständlich waren beide Elektrometerleitungen mit geerdeten Schutzhüllen und Erdschlüsseln E_1, E_2 versehen. Eine kleine Akkumulatorenbatterie P lieferte die Hilfsspannungen der Elektrometer ($\pm$ 25 Volt). Schlauchansätze zur Füllung mit CO_2 waren an beiden Ionisationskammern angebracht. Zur CO_2-Erzeugung diente ein Kippscher Apparat; das Gas ging durch eine Waschflasche mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron (zum Schutz gegen mitgerissene Säure) und dann zur Trocknung durch ein Rohr mit Chlorkalzium. Um vollständige Füllung auch der toten Winkel in den Kammern zu gewährleisten, wurde das Gas in langsamem Strom ständig durchgedrückt.

In der beschriebenen Anordnung diente die Primärkammer lediglich dazu, eine immer gleiche primäre Energiemenge zum Zweck der Vergleichung der Sekundärwirkungen festzuhalten. Bei den späteren Messungen, wo es sich um den Vergleich von Primär- und Sekundärwirkungen handelte, wurde die ganze Kammer K_1 auf isolierende Hartgummifüße gesetzt und auf + 150 Volt aufgeladen.

Schon bei einer Spannung von 100 Volt zeigten beide Ionisationskammern dieselbe Aufladung in einer bestimmten Zeit wie bei 150 Volt, die Sekundärkammer sogar schon bei 75 Volt. Mit der benutzten Spannung von 150 Volt war also Sättigung gewährleistet.

Sekundärstrahler. Als Sekundärstrahler S dienten polierte Platten aus Eisen, Kupfer und Zink, sämtlich 2 cm breit, so daß bis zu etwa $\varphi = 10^0$ herunter der volle Primärstrahl aufgefangen wurde. Selen ließ sich in flüssigem Zustand auf eine erwärmte Spiegelglasplatte gießen und gab nach mehrfachen Versuchen eine spiegelnd glatte Fläche. Die Ablösung vom Glase wurde erleichtert durch Einlegen in eine Kältemischung. Unter leisem Knistern sprang das Selen nach und nach los und konnte abgeschoben werden. Als Strontiumstrahler wurde ein polierter Cölestinkristall ($SrSO_4$) benutzt, der von Hrn. Prof. Dr. Spangenberg aus dem Mineralogischen Institut freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die Feststellung geringer Beimengungen von Ca und Ba geschah auf liebenswürdige Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Mumm im hiesigen chemischen

Universitätsinstitut durch Hrn. Dr. Hingst, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. An einer Skala *Sk*, auf der ein an dem Träger des Sekundärstrahlers *S* befestigter Zeiger spielte, ließ sich die Winkelstellung φ ablesen.

2. Ausführung der Messungen

Gang einer Meßreihe. Zu Beginn jeder Meßreihe wurde durch Beobachtung mit dem Leuchtschirm geprüft, ob der Strahl frei durch die rückwärtige Öffnung der Primärkammer durchlief; dann wurde eine Sekundärstrahlerplatte eingesetzt, so daß sie bei Parallelstellung zum Strahl die Hälfte des Primärstrahles abschnitt. Das ergab zugleich auf der Skala *Sk* die dem Winkel $\varphi = 0$ entsprechende Angabe. Schließlich wurde dann nachgeprüft, ob die Sekundärkammer richtig stand (Mittellinie senkrecht zur Nullstellung der Platte, Entfernung 8 cm). Dann wurde der Sekundärstrahler um einen Winkel φ, der zwischen 10° und 36° lag, gedreht. Durch Heben einer Bleiklappe *Kl* (Fig. 1) wurde der Strahlengang freigegeben, bis die verfügbare Skala des Hankelschen Elektroskops einmal durchlaufen war. Kleine Abweichungen von der gewünschten Endstellung ließen sich an Hand der Eichkurve auf den Normalwert reduzieren.

Die Versuchszeiten lagen meist zwischen 1 Min. 50 Sek. und 2 Min. 20 Sek. Die Unterschiede werden größtenteils durch die verschiedene Regulierung des Heizstromes verursacht sein. Nach den zwei bis drei ersten Messungen blieben in einer und derselben Versuchsreihe die Zeiten stundenlang bis auf die Sekunden gleich, das Rohr arbeitete also sehr gleichmäßig.

Nach je drei bis fünf Einzelversuchen wurde die Winkelstellung des Sekundärstrahlers geändert oder die Platte des Sekundärstrahlers ausgewechselt. Zwischendurch wurde durch Messung der Einfluß der Streustrahlung des Luftweges einer primären Energieeinheit festgestellt. Ebenso wurde der durch Isolationsverluste bedingte Spannungsabfall in beiden Elektrometern gemessen.

Korrekturen. Ermittlung der Apparaturkonstanten. Sind ε_P bzw. ε_s die Spannungsverluste pro Minute und Volt Aufladung, so lautet die Korrekturformel

$$\frac{V_s}{V_P} = \left(1 - \frac{\varepsilon_P - \varepsilon_s}{2}\, t\right) \left(\frac{V_s}{V_P}\right)_{\text{beob.}} \tag{7}$$

Danach konnte beim Vergleich verschiedener Sekundärwirkungen die Korrektur wegen annähernder Zeitkonstanz unterbleiben. Nur bei dem Vergleich von Primär- und Sekundärenergie kam sie in Frage; sie war aber auch in diesem Falle sehr klein.

Die Eichung der Elektrometer wurde im Laufe der Untersuchungen mehrfach nachgeprüft. Die erhaltenen Kurven ließen sich in allen Fällen durch zweikonstantige Formeln gut wiedergeben; die des Binantelektrometers verlief nach Einziehung eines neuen Aufhängefadens sogar vollständig linear innerhalb des benutzten Bereiches (Ausschlag des Lichtzeigers bis zu 25 cm).

Die in die Rechnung eingehende Höhe h des Primärstrahles beim Auftreffen auf den Sekundärstrahler S wurde photographisch bestimmt.

Das Kapazitätenverhältnis des Primär- und des Sekundärelektrometers wurde durch Ladungsteilung ermittelt und zu $C_s/C_P = 1{,}714$ gefunden. Die Wirkung W, die erzeugte Ionenmenge, ist $C \cdot V$, also wird

$$\frac{W_s}{W_P} = \frac{C_s V_s}{C_P V_P} = 1{,}714 \frac{V_s}{V_P} . \tag{8}$$

3. Verwertung der Meßresultate

Wir bezeichnen allgemein mit α Schwächungskoeffizienten, mit μ Absorptionskoeffizienten. Es ist also $\alpha_i = \mu_i + s_i$. Dabei gilt

der Index 0 für die Primärstrahlung in der Primärkammer,
„ „ 1 „ „ „ im Sekundärstrahler,
„ „ 2 „ „ Sekundärstrahlung „ „
„ „ 3 „ „ „ in Luft,
„ „ 4 „ „ „ „ der Sekundärkammer
„ „ 5 „ „ Primärstrahlung „ Luft.

Primäre Absorption und fluoreszenzerregende Intensität

Mit diesen Bezeichnungen lautet der Ausdruck für die primär absorbierte Energie (Fig. 3)

$$I_{abs} = I_0 \frac{\mu_0}{\alpha_0} (1 - e^{-\alpha_0 L_0}) . \tag{9}$$

Die ionisierende Wirkung W_P ergibt sich durch Multiplikation mit i_P, der Ionenerzeugung der Primärfrequenz pro Energieeinheit:

$$W_P = I_{abs} \cdot i_P = i_P \cdot I_0 \frac{\mu_0}{\alpha_0} (1 - e^{-\alpha_0 L_0}) . \tag{10}$$

Auf den Sekundärstrahler trifft die Intensität (Fig. 3)

$$I_P = I_0\, e^{-(\alpha_0 L_0 + \alpha_5 d_0)}, \tag{11}$$

so daß der Zusammenhang zwischen Primärwirkung und fluoreszenzerregender Primärintensität gegeben ist durch

$$I_P = \frac{W_P \alpha_0\, e^{-\alpha_5 d_0}}{i_P \mu_0 (e^{\alpha_0 L_0} - 1)}. \tag{12}$$

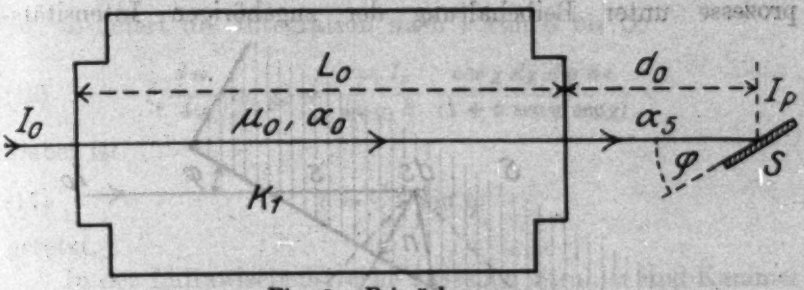


Fig. 3. Primärkammer

Absorption in der Sekundärkammer

In der Tiefe n (Fig. 4) besitzt die unter einem Winkel φ auf den Sekundärstrahler auffallende Primärstrahlung I_P noch die Intensität

$$I = I_P\, e^{-\alpha_1 n \operatorname{cosec} \varphi}.^{1}) \tag{13}$$

Von der auf der Strecke ds absorbierten Energie $\mu_1 I\, ds$ setze sich der Bruchteil r in Sekundärstrahlung um:

$$dI_s = r\mu_1 I ds = r\mu_1 I_P e^{-\alpha_1 n \operatorname{cosec} \varphi}\, ds. \tag{14}$$

Tragen nicht alle Atome des Sekundärstrahlers zur Fluoreszenzstrahlung bei, wie beim $SrSO_4$, so ist hier für μ_1 nur der Anteil der fluoreszierenden Atome anzusetzen; in den Schwächungskoeffizienten α_1, α_2 kommen dagegen auch die anderen Atome zur Geltung.

Mißt ψ die Neigung des ausfallenden Strahls in der Einfallsebene gegen die Plattennormale, χ die Neigung gegen die Einfallsebene, so tritt aus dem betrachteten Wegelement

1) Der Kürze wegen werden im folgenden die Bezeichnungen $\sec = \frac{1}{\cos}$, $\operatorname{cosec} = \frac{1}{\sin}$ verwandt.

in den Raumwinkel $d\omega = \cos\chi\, d\chi\, d\psi$ in der Richtung (ψ, χ) die Sekundärintensität

$$(15)\quad dI_e \frac{d\omega}{4\pi} = \frac{r\mu_1}{4\pi} I_p e^{-n(a_1 \operatorname{cosec}\varphi + a_2 \sec\chi \sec\psi')} \cos\chi\, d\chi\, d\psi\, ds$$

aus.

Für das Weitere wird nunmehr eine Vereinfachung eingeführt, die sich aus den speziell hier vorliegenden Verhältnissen rechtfertigen läßt. Wir denken die gesamten Umwandlungsprozesse unter Beibehaltung der zugehörigen Intensitäts-

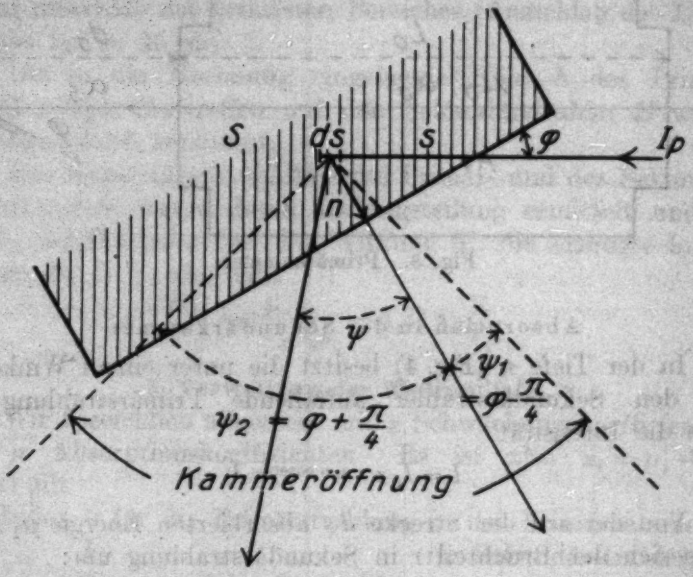


Fig. 4

verhältnisse in die auf der Vorderseite des Sekundärstrahlers verlaufende, auf der Einfallsebene senkrecht stehende Drehachse z zusammengezogen. Wegen der starken Absorption dringt praktisch selbst im ungünstigsten Fall (Eisen) keine Strahlung tiefer als 0,2 mm in die Platte ein; die Wirkung kann also rein örtlich für die in 8 cm Abstand den Strahler umfassende Kammer als von der Oberfläche herrührend angesehen werden, und diese Oberflächenwirkung darf in der Drehachse konzentriert gedacht werden, weil die größere Nähe der einen Strahlerhälfte durch die größere Entfernung der anderen Hälfte sehr weitgehend auskompensiert wird. Zudem wird bei größeren Winkeln φ sowieso nur die nächste Um-

gebung der z-Achse angeregt. Wir rechnen gewissermaßen mit einer Liniendichte I_P/h der auftreffenden Primärintensität längs der z-Achse.

Die gesamte von einem Element der z-Achse in Richtung (ψ, χ) austretende Sekundärstrahlung erhält man durch Integration über den ganzen Weg des Primärstrahles in der Platte. Beachtet man, daß

$$n = s \cdot \sin \varphi$$

ist, so liefert die Integration nach s von 0 bis ∞

$$I_s \frac{d\omega}{4\pi}(\psi, \chi) = \frac{r \mu_1 I_P}{4\pi a_1 h} \frac{\cos\chi \, d\chi \, d\psi \, dz}{(1 + b \sec\psi \sec\chi)} . \tag{16}$$

Dabei ist

$$b = \frac{a_2}{a_1} \sin \varphi \tag{17}$$

gesetzt.

In der Luftzwischenstrecke zwischen Strahler und Kammer und in dem Papierfenster fällt die Intensität auf den Bruchteil $e^{-a_3 d \sec\chi}$; zur Absorption in der Gasfüllung von K_2 gelegt der Faktor $\frac{\mu_4}{a_4}(1 - e^{-a_4 L \sec\chi})$ (Fig. 5). Durch Integration über

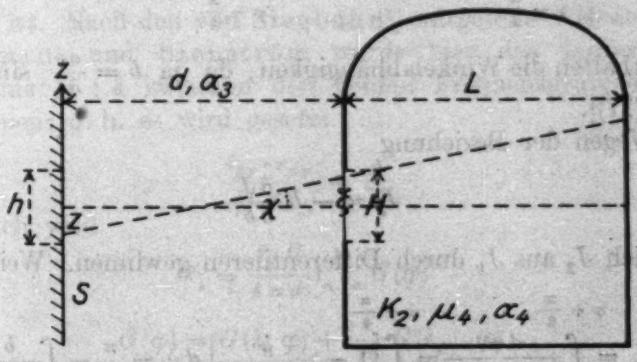


Fig. 5

die durch die Apparatdimensionen bestimmten Bereiche von ψ, χ und z bekommt man die gesamte sekundär absorbierte Intensität:

$$I_{s\,\mathrm{abs}} = \frac{r \mu_1 \mu_4 I_P}{4\pi a_1 a_4 h} \int\int\int \frac{e^{-a_3 d \sec\chi}(1 - e^{-a_4 L \sec\chi})}{1 + b \sec\psi \sec\chi} \cos\chi \, d\chi \, dz \, d\psi . \tag{18}$$

Zur Ausführung der Integration ersetzt man (Fig. 5) χ durch ξ und z mittels der Substitution:

$$(19)\quad \operatorname{tang}\chi = \frac{\xi - z}{d} = y,\quad \sec\chi = \sqrt{1+y^2},\quad d\chi = \frac{dy}{1+y^2},$$

entwickelt dann nach Potenzen von y^2 und bricht nach dem zweiten Gliede ab; setzt man dann wieder $y = \frac{\xi - z}{d}$, $dy = \frac{d\xi}{d}$, integriert bei festgehaltenem z nach $d\xi$ zwischen den Grenzen $-\frac{H}{2}$ und $+\frac{H}{2}$ und dann nach dz von $-\frac{h}{2}$ bis $+\frac{h}{2}$, so resultiert ein Ausdruck von der Form

$$(20)\quad I_{s\,\mathrm{abs}} = \frac{r\mu_1\mu_4 I_p H}{4\pi\alpha_1\alpha_4 d}(c_1 J_1 - c_2 J_2),$$

worin c_1 und c_2 sich aus den Apparatdimensionen h, H, d und den Absorptionsausdrücken $\alpha_3 d$, $\alpha_4 L$, $e^{-\alpha_3 d}$, $e^{-\alpha_4 L}$ zusammensetzen, also vom Winkel φ unabhängig sind. J_1 und J_2 sind Abkürzungen für die Integrale

$$(21)\quad J_1 = \int_{\varphi-\frac{\pi}{4}}^{\varphi+\frac{\pi}{4}} \frac{d\psi}{1+b\sec\psi};\qquad J_2 = \int_{\varphi-\frac{\pi}{4}}^{\varphi+\frac{\pi}{4}} \frac{b\sec\psi\, d\psi}{(1+b\sec\psi)^2},$$

sie enthalten die Winkelabhängigkeit, da ja $b = \frac{\alpha_3}{\alpha_1}\sin\varphi$ ist [vgl. (17)].

Wegen der Beziehung

$$(22)\quad J_2 = -b\frac{\partial J_1}{\partial b}$$

läßt sich J_2 aus J_1 durch Differentiieren gewinnen. Weiter ist

$$(23)\quad J_1 = \int_{\varphi-\frac{\pi}{4}}^{\varphi+\frac{\pi}{4}} \frac{d\psi}{1+b\sec\psi} = \int_{\varphi-\frac{\pi}{4}}^{\varphi+\frac{\pi}{4}} \left[1 - \frac{b}{\cos\psi+b}\right] d\psi = \frac{\pi}{2} - \int \frac{b\, d\psi}{\cos\psi+b}.$$

Die Substitution

$$(24)\quad t = \frac{1-\sin\psi}{\cos\psi},\quad \cos\psi = \frac{2t}{1+t^2},\quad d\psi = -\frac{2\,dt}{1+t^2}$$

führt den Integranden in eine rationale Funktion von t über, die nach der Methode der Partialbruchzerlegung zu integrieren

ist. Es wird damit

$$(25)\qquad J_1 = \frac{\pi}{2} - \frac{b}{\sqrt{1-b^2}}\left[\log\text{nat}\,\frac{bt+1+\sqrt{1-b^2}}{bt+1-\sqrt{1-b^2}}\right]_{t_1}^{t_2}$$

$$J_2 = \left[\frac{b}{(1-b^2)^{3/2}}\log\text{nat}\,\frac{bt+1+\sqrt{1-b^2}}{bt+1-\sqrt{1-b^2}} - \frac{2b(t+b)}{[b(1+t^2)+2t](1-b^2)}\right]_{t_1}^{t_2}.$$

Die sekundäre Wirkung W_s erhalten wir aus (20) durch Multiplikation mit i_s, der Ionenerzeugung pro Energieeinheit der Sekundärfrequenz:

$$(26)\qquad W_s = i_s I_{s\,abs} = \frac{i_s r\,\mu_1\mu_4}{4\pi\,a_1\,a_4} I_P \cdot \frac{H}{d}\,c_1 F$$

mit der Abkürzung $F = J_1 - \frac{c_1}{c_2} J_2$.

Hierbei ist noch mit einer einheitlichen Sekundärfrequenz gerechnet worden. Da für unsere Zwecke die α- und die $\beta\gamma$-Gruppe in sich als einheitlich angesehen werden können, genügt es, für die gesamte Sekundärwirkung anzusetzen

$$(27)\qquad W_s = \frac{I_P \cdot H}{4\pi d}\left[i_a r_a G(\lambda_a,\ \varphi) + i_{\beta\gamma} r_{\beta\gamma} G(\lambda_{\beta\gamma},\ \varphi)\right],$$

wobei

$$\frac{\mu_1\mu_4}{a_1 a_4} c_1 F = G(\lambda,\ \varphi)$$

gesetzt ist. Nach den von Siegbahn[1]) mitgeteilten Messungen von Duane und Stenström wurde hier das Ionisationsverhältnis 15 : 4 zwischen den beiden Frequenzgruppen angenommen; d. h. es wird gesetzt

$$\frac{i_{\beta\gamma} \cdot r_{\beta\gamma}}{i_a r_a} = \frac{4}{15}.$$

Demnach wird

$$(28)\qquad W_s = \frac{I_P H}{4\pi d} i_a r_a \bar{G}(\varphi)$$

mit $$\bar{G}(\varphi) = G(\lambda_a \varphi) + \frac{4}{15} G(\lambda_{\beta\gamma}, \varphi)$$

Durch Kombination mit (12) erhält man schließlich

$$(29)\qquad \frac{i_a}{i_P} \cdot r_a = B \cdot C \cdot \frac{W_s}{W_P},$$

wobei $B = \frac{4\pi d\,\mu_0 (e^{a_0 L_0} - 1)}{H a_0 e^{-a_3 d_0}}$ nur Apparatkonstanten und Ein-

1) M. Siegbahn, Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

flüsse der Primärseite, $C = \frac{1}{G}$ diejenigen der Sekundärseite enthält.

r_a war der mit der α-Frequenz reemittierte Bruchteil der insgesamt absorbierten Energie. Ist M die Größe des Absorptionssprunges, d. h. das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten für Frequenzen unmittelbar oberhalb und unterhalb der Anregungskante, so stellt der Teil $\frac{M-1}{M}$ den durch die Erregung der sekundären K-Strahlung verursachten Mehrverbrauch an primärer Energie dar. Von diesem Mehrverbrauch macht die Fluoreszenzenergie den Bruchteil $r'_a = r_a \frac{M}{M-1}$ aus. Ferner besteht zwischen dem Energiebruchteil r_a und dem Quantenzahlverhältnis u_a die Beziehung

$$r'_a = u_a \cdot \frac{\nu_a}{\nu_P}, \tag{30}$$

so daß wir erhalten

$$u_a \frac{\nu_a i_a}{\nu_P i_P} = B \cdot C \frac{M}{M-1} \frac{W_s}{W_P}. \tag{31}$$

Eine Probe auf die Konvergenz der Reihenentwicklung liefert folgende Überlegung: Ohne Absorption der Sekundärfrequenz im Sekundärstrahler ($\alpha_2 = 0$) und der Luft ($\alpha_3 = 0$), aber bei vollständiger Absorption in der Sekundärkammer $K_2\left(\alpha_4 = \infty, \frac{\mu_4}{\alpha_4} = 1\right)$ liefert die Integration bis auf einen konstanten Faktor den Raumwinkel, der sich für diesen Fall auch in geschlossener Form berechnen läßt. Eine Vergleichsrechnung gibt für diesen Fall eine Differenz von nur 0,08 Proz. Danach darf man wohl auch für die wirklich vorliegenden Verhältnisse die Konvergenz für genügend halten.

An dieser Stelle möge noch die Herkunft der benutzten Werte für die Absorptionskoeffizienten angegeben werden. Die Werte der μ_1, μ_2 und der M wurden nach der in der neuesten Auflage von Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien" wiedergegebenen Formel

$$\mu_{At} = 22{,}9 \cdot 10^{-3} Z^4 \lambda^3 \text{ für } \lambda < \lambda_k$$
$$= 0{,}46 \cdot 10^{-3} Z^{4{,}4} \lambda^3 \text{ für } \lambda < \lambda_k$$
(λ_k Anregungsgrenze),

die auf Messungen von Richtmyer[1]) und Hewlett[2]) basiert, errechnet. Die Streuung konnte dabei außer Betracht bleiben. Die Werte μ_0, α_0, α_3, α_2, μ_4, α_4 dagegen wurden ermittelt nach den von Küstner[3]) gegebenen, auf dieselben Messungen zurückgehenden Formeln:

$$\text{In Luft } \frac{\mu}{\varrho} = 2{,}56\,\lambda^3, \quad \frac{s}{\varrho} = 0{,}17 \text{ für } \lambda > 0{,}850 \text{ Å.-E.},$$

$$\frac{\mu}{\varrho} = 2{,}63\,\lambda^3, \quad \frac{s}{\varrho} = 0{,}17 \text{ für } 0{,}850 > \lambda > 0{,}359 \text{ Å.-E.},$$

$$\text{für } C\ \frac{\mu}{\varrho} = 1{,}025\,\lambda^3, \quad \frac{s}{\varrho} = 0{,}175,$$

$$\text{für } 0\ \frac{\mu}{\varrho} = 2{,}66\ \lambda^3, \quad \frac{s}{\varrho} = 0{,}165,$$

bei Frequenzen oberhalb der Anregungsgrenze.

Die nach Gl. (25) für J_1 errechneten Funktionen sind in Abhängigkeit von der Winkelstellung φ des Sekundärstrahlers

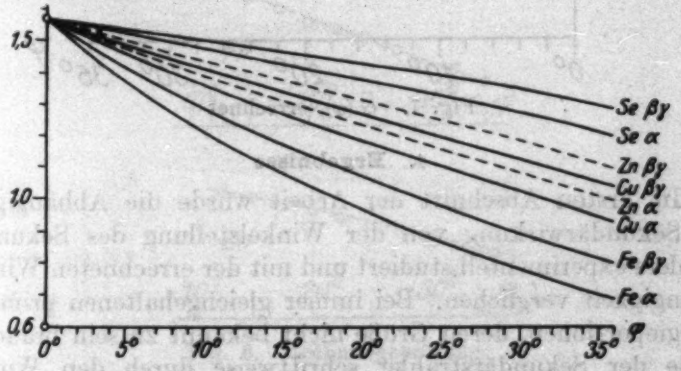


Fig. 6. J_1

in Fig. 6 aufgetragen. Die Kurven geben mit großer Annäherung auch die Funktionen $F(\varphi) = J_1 - \frac{c_2}{c_1} J_2$ wieder, da das zweite Glied dem ersten gegenüber sehr klein ist.

Fig. 7 zeigt den Verlauf der gemittelten Funktion $G(\lambda, \varphi)$, und zwar mit logarithmischem Ordinatenmaßstab. Die er-

1) R. Richtmyer, Phys. Rev. (2) 17. S. 262. 1921; Phys. Ber. 1921. S. 644.

2) C. W. Hewlett, Phys. Rev. (2) 17. S. 284. 1921; Phys. Ber. 1921. S. 733.

3) H. Küstner, Strahlentherapie 17. S. 3. 1924.

rechneten Werte B und C sowie die Produkte $B \cdot C \cdot \frac{M}{M-1}$ sind in Tab. 2 zusammengestellt.

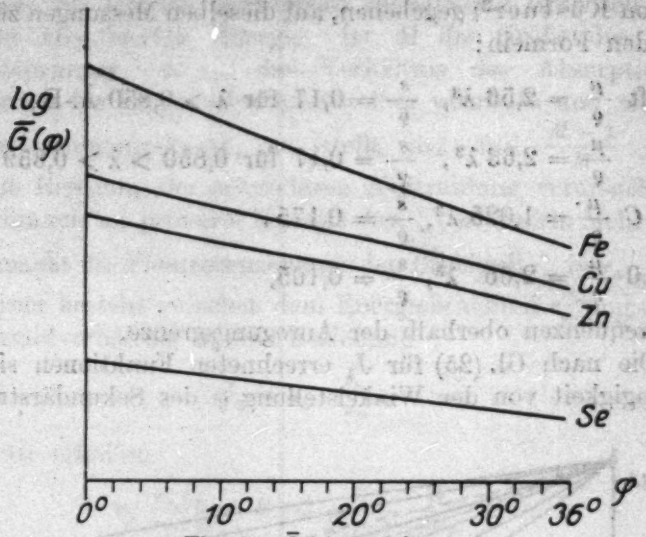


Fig. 7. $\bar{G}(\varphi)$, errechnet

4. Ergebnisse

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde die Abhängigkeit der Sekundärwirkung von der Winkelstellung des Sekundärstrahlers experimentell studiert und mit der errechneten Winkelabhängigkeit verglichen. Bei immer gleichgehaltenen primären Energieportionen, deren Größe nicht bekannt zu sein brauchte, wurde der Sekundärstrahler schrittweise durch den Winkelbereich von etwa 10° bis 35° hindurchgedreht und die zugehörigen Sekundärwirkungen gemessen. Das Ergebnis zeigt Tab. 1. Die Meßwerte sind in Fig. 8, ebenfalls im logarithmischen Ordinatenmaßstab, aufgetragen.

Es war nach Gleichung (31)

$$(31) \qquad u_a \frac{\nu_a i_a}{\nu_P i_P} = B \cdot C \frac{M}{M-1} \frac{W_s}{W_P}.$$

Die linke Seite ist vom Winkel φ unabhängig; rechts hängt außer W_s nur C von φ ab. Es wird also

$$C \cdot W_s = \text{const.}$$

$$(32) \qquad \log W_s = -\log C + \text{const.} = \log \bar{G}(\varphi) + \text{const.}$$

Das besagt: Das Bild der Sekundärwirkung W_s als Funktion des Winkels muß bei logarithmischem Ordinatenmaßstab durch eine Parallelverschiebung in Richtung der Ordinatenachse in das Bild der errechneten Funktion G übergehen.

In Fig. 8 sind nun die errechneten Kurven durch Parallelverschiebung in die Meßwerte für W_s hineingeschoben. Man sieht, daß der rechnungsmäßige Verlauf, namentlich der verschieden starke Abfall z. B. bei Fe und Zn, von den Meßwerten sehr befriedigend wiedergegeben wird. Es darf daher an-

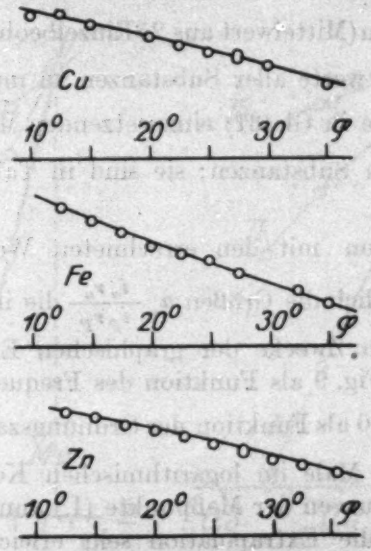


Fig. 8. Rechnungsprüfung
Punkte gemessen, Kurven errechnet

genommen werden, daß die Vereinfachung in der Rechnung in dem untersuchten Winkelbereich keinen merkbaren Fehler hineinbringt.

Der zweite Schritt war der Vergleich der verschiedenen Substanzen untereinander. Es wurde meist mit $\varphi = 20^0$ gearbeitet; gelegentliche Messungen bei anderen Winkeln ergaben nach rechnerischer Reduktion auf 20^0 innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben Verhältnisse. Die gemessenen Werte wurden nach Anbringung der Korrektur für die Luftstreuung der Primärstrahlung auf Cu = 1,00 bezogen; nur Werte einer und derselben in ununterbrochener Reihenfolge durchgeführten Meß-

reihe wurden zum Vergleiche kombiniert. Die so ermittelten Relativwerte von $\frac{W_s}{W_P}$ sind in Tab. 3, Spalte 1 zusammengestellt.

Der dritte Schritt endlich, der Vergleich von Primär- und Sekundärintensität, brauchte dann nur noch an einer der vergleichsweise gemessenen Substanzen ausgeführt zu werden. Als Bezugssubstanz war das Cu gewählt, weil bei den gegebenen Apparatdimensionen hier der Sekundäreffekt am größten und damit am genauesten meßbar war. Mit dem gemessenen, vom Einflusse der Luftstreuung und der Isolationsverluste befreiten Werte $\frac{W_s'}{W_P}$ des Cu (Mittelwert aus 25 Einzelbeobachtungen) waren dann die Relativwerte aller Substanzen zu multiplizieren. Das Ergebnis sind die in Gl. (31) einzusetzenden Meßwerte von $\frac{W_s}{W_P}$ für die einzelnen Substanzen; sie sind in Tab. 3, Spalte 2 zusammengestellt.

Multiplikation mit den errechneten Werten $B \cdot C \frac{M}{M-1}$ (Tab. 2) gibt endlich die Größen $u_a \frac{i_a \nu_a}{i_P \nu_P}$ die in Tab. 3, Spalte 3 erscheinen. Zum Zwecke der graphischen Extrapolation sind diese Werte in Fig. 9 als Funktion des Frequenzenverhältnisses $\frac{\nu_a}{\nu_P}$ und in Fig. 10 als Funktion der Ordnungszahl Z aufgetragen, und zwar beide Male im logarithmischen Koordinatensystem, weil darin die Kurven der Meßpunkte (I.) annähernd geradlinig verlaufen, was die Extrapolation sehr erleichtert. Weiterhin trägt zur Erleichterung bei, daß hier der zu überbrückende Zwischenraum vom Selen bis Molybdän gegenüber dem durch die Messungen bekannten Gebiet verkürzt erscheint. Die Verlängerung der Kurve erreicht bei den Abszissenwerten $\frac{\nu_a}{\nu_P} = 1$ bzw. $Z = 42$ den Ordinatenwert 0,69, und das ist der Wert u_a des Molybdäns selbst, weil ja hier $\nu_a = \nu_P$ und damit auch $i_a = i_P$ wird.

Multipliziert man die Meßwerte der Kurve I mit den zugehörigen Werten $\frac{\nu_P}{\nu_a}$, so erhält man die Reihe der $u_a \frac{i_a}{i_P}$, aufgetragen als Kurve II, die also für die Abszissenwerte $\frac{\nu_a}{\nu_P} = 1$ bzw. $Z = 42$ die Kurve I schneiden muß. Man sieht, daß von

beiden Kurven aus die Extrapolation ohne grobe Willkür kaum anders vorgenommen werden kann als auf den angegebenen Wert 0,69.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei dieser Extrapolation über die Funktion $i(\nu)$ keinerlei Voraussetzung gemacht wird. Das ist erst dann nötig, wenn nunmehr auf die Werte u_a der gemessenen Substanzen zurückgeschlossen werden soll.

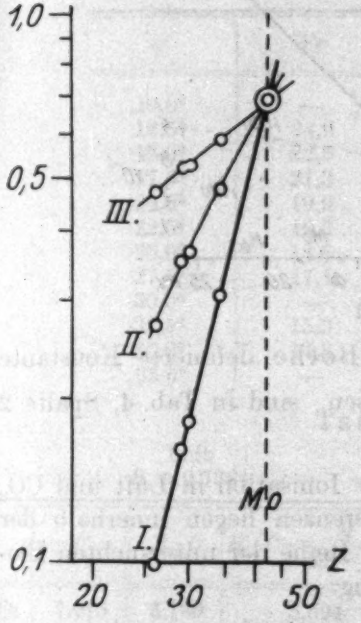


Fig. 9

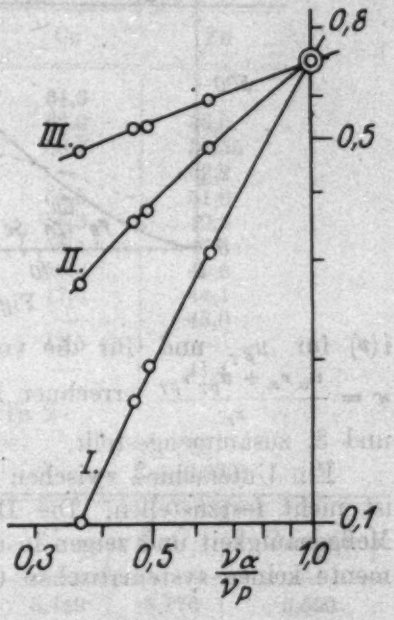


Fig. 10

Den nach der Holthusenschen Methode von Kossel neuberechneten Verlauf von $i(\nu)$ zeigt Fig. 11. Aus praktischen Gründen ist hier von der Funktion $F(\nu) = h \cdot \nu \cdot i(\nu)$ Gebrauch gemacht. Es ist

$$u_a = \left(u_a \frac{\nu_a\, i_a}{\nu_P\, i_P}\right) \frac{F(\nu_P)}{F(\nu_a)}. \tag{33}$$

Die abgelesenen Werte $F(\nu_a)$ für die einzelnen Substanzen finden sich in Tab. 3, Spalte 5, die mit ihrer Hilfe errechneten Werte der u_a in Tab. 3, Spalte 6. In den Figg. 9 und 10 bestimmen sie eine Kurve III, deren Fortsetzung natürlich eben-

falls durch den Punkt $u_a = 0{,}69$ für $\frac{\nu_a}{\nu_p} = 1$ bzw. $Z = 42$ hindurchgehen muß.

Die Werte, die sich unter der oben gemachten Voraussetzung $\frac{u_{\beta\gamma}\, i_{\beta\gamma}\, \nu_{\beta\gamma}}{u_a\, i_a\, \nu_a} = \frac{4}{15}$ und unter Benutzung der Funktion

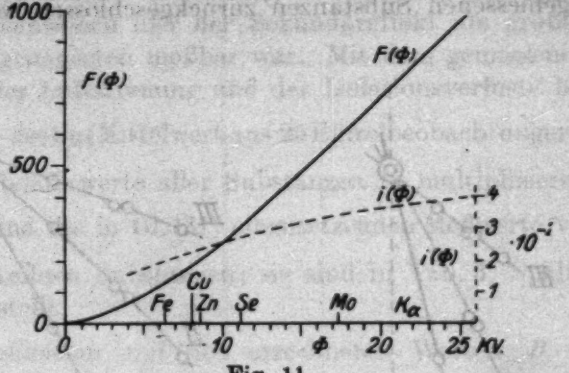


Fig. 11

$i(\nu)$ für $u_{\beta\gamma}$ und für die von Bothe definierte Konstante $w = \frac{u_a \nu_a + u_{\beta\gamma} \nu_{\beta\gamma}}{\nu_k}$ errechnen lassen, sind in Tab. 4, Spalte 2 und 3, zusammengestellt.

Ein Unterschied zwischen der Ionisation in Luft und CO_2 ist nicht festzustellen. Die Differenzen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit und zeigen in der Reihe der untersuchten Elemente keinen systematischen Gang.

C. Zusammenfassung

1. Es wird das Verhältnis der Ionisationen von Primär- und angeregter Fluoreszenzstrahlung untersucht in einer Versuchsanordnung, die genaue rechnerische Reduktion der aufgefangenen Strahlungsanteile auf die Gesamtintensität ermöglicht.

2. Aus den gefundenen Werten wird auf den Umwandlungskoeffizienten u_a des Molybdäns extrapoliert und $u_a = 0{,}69$ gefunden. Vorausgesetzt wird nur, daß die Konstante u_a in der Reihe der Elemente keine plötzlichen Sprünge macht.

3. Mit Hilfe einer unter Benutzung vorliegender Daten nach einer allerdings nicht unbestrittenen Methode errechneten Kurve $i(\nu) = f(\nu)$ für die Ionenerzeugung pro Energieeinheit

in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird auf die Konstanten u_α der benutzten Elemente zurückgeschlossen.

4. Ein Unterschied im Verhalten der Luft und des Kohlendioxyds, der durch den Argongehalt der Luft bedingt sein könnte, wurde nicht gefunden.

Anhang

Tabelle 1

Gemessene Werte der Winkelabhängigkeit.

φ	Fe	Cu	Zn
10,0°	—	61,5	—
12,5°	24,0	62,0	56,0
15,0°	22,6	58,8	54,55
17,5°	21,3	—	52,2
20,0°	19,9	55,5	51,0
22,5°	19,2	53,3	49,3
25,0°	18,5	50,1	47,6
27,5°	17,4	50,3	45,8
30,0°	—	47,8	44,1
32,5°	15,9	—	43,0
35,0°	14,8	43,5	—
35,5°	—	—	41,4

Tabelle 2

	Luft $B = 0{,}7384$			CO_2 $B = 0{,}9521$		
	C	$B \cdot C$	$B \cdot C \cdot \frac{M}{M-1}$	C	$B \cdot C$	$B \cdot C \cdot \frac{M}{M-1}$
Fe	7,015	5,180	5,594	5,449	5,176	5,590
Cu	9,899	7,310	7,916	7,616	7,251	7,852
Zn	11,23	8,295	8,999	8,612	8,200	8,896
Se	20,35	15,03	16,35	15,68	14,93	16,24
Sr	40,99	30,27	33,1	31,36	29,86	32,67

Tabelle 3

a) Luft

	$\frac{W_\alpha}{W_P}$ rel.	$\frac{W_\alpha}{W_P}$ abs.	$u_\alpha \frac{\nu_\alpha i_\alpha}{\nu_P i_P}$	$u_\alpha \frac{i_\alpha}{i_P}$	$F(\nu)$	u_α
	1	2	3	4	5	6
Fe	0,8605	0,01785	0,0998	0,2720	123	0,476
Cu	1,000	0,02074	0,1642	0,3535	182	0,529
Zn	0,9893	0,02052	0,1846	0,3732	203	0,533
Se	0,9005	0,01868	0,3054	0,4760	308	0,581
Mo	—	—	0,69	0,69	586	0,69

Tabelle 3 (Fortsetzung)
b) CO_2

	$\frac{W_s}{W_P}$ rel. 1	$\frac{W_s}{W_P}$ abs. 2	$u_a \frac{\nu_a i_a}{\nu_P i_P}$ 3	$u_a \frac{i_a}{i_P}$ 4	$F(\nu)$ 5	u_a 6
Fe	0,8596	0,01783	0,0996	0,2715	123	0,475
Cu	1,000	0,02074	0,1617	0,3507	182	0,524
Zn	0,9894	0,02054	0,1826	0,2690	203	0,527
Se	0,916	0,01900	0,3085	0,4806	308	0,587
Sr	0,599	0,01242	0,4058	0,4989	438	0,547
Mo	—	—	0,69	0,69	586	0,69

Tabelle 4

	1 u_a	2 $u_{\beta\gamma}$	3 w
Fe	0,475	0,105	0,530
Cu	0,526	0,116	0,589
Zn	0,530	0,119	0,598
Se	0,584	0,131	0,647
Mo	0,69	0,154	0,754

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Kiel ausgeführt. Besonderen Dank schulde ich Hrn. Prof. Dr. Kossel, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, für sein ständiges Interesse, mit dem er ihr Fortschreiten verfolgte. Den Leitern des Instituts für Experimentalphysik, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Dieterici und Hrn. Prof. Dr. Geiger, bin ich zu Dank verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit der sie mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellten.

Auch der schleswig-holsteinischen Universitätsgesellschaft, die die Beschaffung der Röntgenröhre ermöglicht hat, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, von der das Binantelektrometer zur Verfügung gestellt war, möchte ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.

(Eingegangen 15. Oktober 1926)

8. *Über die Bestimmung des Brechungsexponenten aus Reflexionsmessungen im ultraroten Spektrum;* von *Adolf Krebs*

(Gekürzte Frankfurter Dissertation)

1. Einleitung

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten im ultraroten Spektrum haben Rubens[1]) und andere[2]) Forscher das Reflexionsvermögen[3]) einer Substanz gemessen und hieraus mit Hilfe der bekannten Fresnelschen Formel

$$\mathfrak{R} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \cdot J$$

den Brechungsexponenten berechnet. In neuerer Zeit hat M. Czerny[4]) ebenfalls mit Erfolg die Fresnelschen Reflexionsformeln im ultraroten Spektrum benutzt. Auf Grund der Tatsache, daß nach der elastischen Lichttheorie sowohl wie nach der elektromagnetischen Lichttheorie die Formeln für durchsichtige isotrope Körper gelten und in jenen Spektralbereichen versagen, in denen die betreffenden Körper stark absorbieren, hat Czerny eine elegante Methode zur Erzeugung polarisierter Reststrahlen angegeben. Sein Verfahren stützt sich im wesentlichen auf die Fresnelformel

$$\mathfrak{R}_\parallel = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha+\beta)} \cdot J_\parallel,$$

1) H. Rubens und E. Nichols, Wied. Ann. **60**. S. 448. 1897; H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **65**. S. 253. 1898; H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1915. S. 4; 1916. S. 1291; 1917. S. 61; 1919. S. 218; 1919. S. 894; 1919. S. 900.

2) E. Nichols, Wied. Ann. **60**. S. 413. 1897; E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **1**. S. 46. 1900; M. Schubert, Diss. Breslau 1915. S. 19.

3) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1915. S. 4; M. Schubert, Diss. Breslau 1915. S. 15.

4) M. Czerny, Ztschr. f. Phys. **16**. S. 321. 1923.

worin $\Re$ die Intensität der reflektierten Strahlung, J die Intensität der einfallenden Strahlung, α den Einfallswinkel und β den Brechungswinkel bedeuten. Diese Formel gibt die Reflexion einer Strahlung, deren elektrischer Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Aus ihr folgt eine weitere bekannte Beziehung, wenn die Summe des Einfalls- und Brechungswinkels $(\alpha + \beta)$ gleich 90^0 wird. In diesem Falle, $\Re_\parallel = 0$, stehen der reflektierte und der gebrochene Strahl aufeinander senkrecht, und es gilt das Brewstersche Gesetz

$$\operatorname{tg} \alpha_B = n .$$

Bestimmt man daher die Reflexion einer senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Strahlung bei verschiedenen Einfallswinkeln, so muß die trigonometrische Tangente *des* Einfallswinkels, für den $\Re_\parallel$ verschwindet, den Brechungsexponenten ergeben. Damit ist ein einfacher Weg zur Bestimmung des Brechungsexponenten im ultraroten Spektrum gezeigt, der im Gegensatz zur bisherigen Methode von Vergleichsspiegeln völlig unabhängig ist. Da hiermit zugleich eine experimentelle Bestimmung der Reflexion ultraroter Strahlen bei verschiedenen Einfallswinkeln gegeben ist, über die bis jetzt keine näheren Arbeiten vorliegen, und da ferner die Verhältnisse in bezug auf den Polarisationswinkel[1]) noch nicht restlos geklärt sind, haben wir in den folgenden Versuchen die Reflexion von drei verschiedenen Strahlenarten an einigen Körpern untersucht.

2. Versuchsanordnung

Zur Untersuchung wurden die Reststrahlen von Kalkspat, Quarz und Flußspat benutzt. Die Reststrahlen von Kalkspat und Quarz wurden nach der von Rubens[2]), die von Flußspat nach der von Czerny[3]) angegebenen Methode erzeugt. Bekanntlich ist die Lage der Reststrahlen von:

---

1) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1919. S. 876; M. Schubert, Bresl. Dissert. 1915; R. E. Nyswander, Phys. Rev. 28. S. 296. 1909.

2) H. Rubens und E. Nichols, Wied. Ann. 60. S. 418. 1897; Naturw. Rundschau, 11. Jhrg. Nr. 43. 1896.

3) M. Czerny, a. a. O.

Kalkspat[1]) bei: 6,69; 11,4; 29,4; 98 und 116,1 μ
Quarz[2]) „ 8,85; 12,5; 20,75 μ
Flußspat[3]) „ ~24 und 33 μ.

Daher wurden die Reststrahlen von Kalkspat mit 1 mm CaF_2 und 6 mm KCl, die von Quarz mit 3 mm CaF_2 und 6 mm KCl, die von Flußspat mit 6 mm KCl gefiltert. Dadurch werden die langwelligeren Reststrahlen absorbiert, und die mittlere Wellenlänge der zur Wirksamkeit kommenden Strahlen beträgt bei:

Kalkspat[4]) . . . . . 6,69 μ
Quarz[5]) . . . . . 8,85 μ
Flußspat[6]) . . . . . 22,3 μ.

Bei den Messungen mußte besonderer Wert auf die Reinheit der Reststrahlen gelegt werden. Insbesondere wurde versucht, sie weitgehend von kurzwelligen Beimischungen zu befreien. Als Klappe zum Unterbrechen der Strahlung wurde daher immer eine durchlässige Platte benutzt, und zwar bei $CaCO_3$-Reststrahlen eine 1 mm dicke Glasplatte, bei SiO_2-Reststrahlen eine 0,4 mm dicke Quarzplatte und bei CaF_2-Reststrahlen eine kompensierte[7]) Flußspatplatte. Da diese Platten die kurzwelligen Strahlen nicht absorbieren, fallen dieselben stets auf das Thermoelement. Beim Hochziehen der Klappe rührt dann der Ausschlag größtenteils von den zu untersuchenden Strahlen her. Da erfahrungsgemäß bei CaF_2-Reststrahlen doch noch 10 Proz. der kurzwelligen Strahlen zur Wirkung kommen, wurde zu deren Kompensation die erwähnte „kompensierte" Platte benutzt, an der unten ein Drahtnetzchen befestigt ist.[7]). Unter diesen Bedingungen zeigte es sich, daß die Verunreinigungen bei den beiden ersten Strahlenarten weniger als 1 Proz. und

1) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **1.** S. 67. 1900; H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **18.** S. 102. 1911; Cl. Schaefer u. M. Schubert, Annal. d. Phys. **50.** S. 310. 1916.

2) H. Rubens und E. Nichols, Wied. Ann. **60.** S. 432. 1897; O. Reinkober, Ann. d. Phys. **34.** S. 343. 1911.

3) H. Rubens, Berl. Berichte 1915. S. 5; R. E. Nyswander, Phys. Rev. **28.** S. 296. 1909.

4) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. **1.** S. 60. 1900.

5) H. Rubens und E. Nichols, Wied. Ann. **60.** S. 432. 1897; Th. Meyer, Diss. Berlin 1913. S. 13—15.

6) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1916. S. 1282.

7) M. Czerny, a. a. O. S. 329.

bei CaF_2-Reststrahlen etwas über 1 Proz. betrugen (gemessen durch die Absorption in klaren SiO_2-, CaF_2- und NaCl-Platten).

Zur Polarisation der Strahlung wurden Selenspiegel[1]) benutzt, die ein relativ hohes Reflexionsvermögen besitzen und in frischem Zustande gute Ultrarot-Polarisatoren sind. Die Spiegel wurden in der von Czerny[2]) angegebenen Weise — jedoch ohne Schwefelzusatz — gegossen. Da der erreichbare Polarisationsgrad wesentlich von der Beschaffenheit der Spiegel abhängt, mußte auf ihre Herstellung große Sorgfalt verwendet werden. Mit etwas Geduld und Übung gelang es jedoch Spiegel herzustellen, die, unter dem Polarisationswinkel mit gekreuztem Nicol betrachtet, ein tiefdunkles Stahlblau — das bekannte Kriterium ihrer Brauchbarkeit — zeigten.

Die zu den Versuchen gewählte Anordnung zeigt Fig. 1. Die Strahlen der Lichtquelle L, die sich im Brennpunkt des Hohlspiegels H_1 ($\Phi = 6$ cm, $f = 26$ cm) befand, wurden von dessen Oberfläche als paralleles Bündel auf die Platte aus der zu untersuchenden Substanz S geworfen. Von hier trafen die Strahlen unter dem Polarisationswinkel auf den Selenspiegel Se (6·14 cm), der gekreuzt zur Platte S stand. Durch Reflexion am Silberspiegel A_1 wurden die Strahlen wieder in die Horizontalebene gelenkt und dann an den Reststrahlplatten R_1 R_2 R_3 (5·5 cm) reflektiert. Nach einer weiteren Reflexion am Silberspiegel A_2 trafen sie den Hohlspiegel H_2 ($\Phi = 9$ cm, $f = 24$ cm), der die Strahlung auf das Thermoelement des Mikroradiometers konzentrierte.

Lichtquelle L, Hohlspiegel H_1 und die zu untersuchende Substanz waren auf einem Goniometer mit Teilkreis ($r = 23$ cm) angebracht. Dieser hatte drei Arme A_1, A_2, A_3. A_1 und A_3 waren frei beweglich, während A_2 fest mit dem Tischchen des Teilkreises verbunden war. Durch eine automatisch wirkende Vorrichtung waren die drei Arme so miteinander verbunden, daß bei festem Arm A_3 einer Drehung des Armes A_1 um den Winkel φ eine Drehung des Armes A_2 (und mit ihm des Tischchens) um den Winkel $\varphi/2$ entsprach. Dadurch blieb die Reflexionsrichtung immer dieselbe, und der Einfallswinkel war gleich dem Reflexionswinkel. Arm A_1 trug eine große Metall-

1) A. H. Pfund, John Hopkins Univ. Circ. 1906. Nr. 4. S. 13; Physik. Rev. 22. S. 362. 1906; M. Schubert, Diss. Breslau 1915. S. 19.

2) M. Czerny, a. a. O., S. 325.

platte, auf der Lichtquelle L und Hohlspiegel H_1 fest montiert waren. Die Lichtquelle L stand in einem wassergekühlten Blechzylinder mit der Öffnung O. Das Tischchen trug die

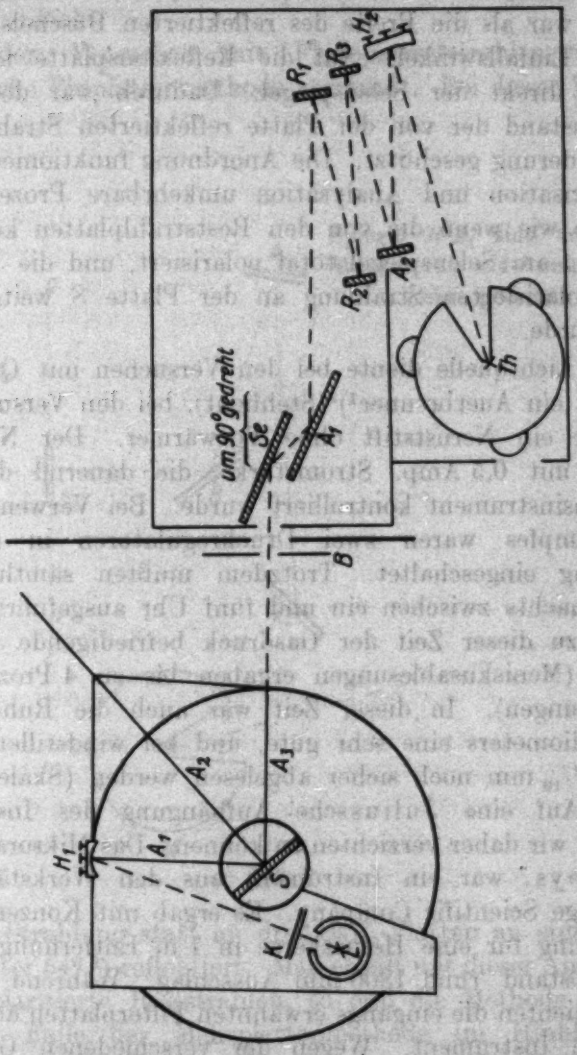


Fig. 1

Reflexionsplatte, die nach den gewöhnlichen optischen Justierungsmethoden in die richtige Stellung gebracht worden war. Durch Anschlag und Beobachtung zweier Lichtmarken war dafür gesorgt, daß beim Wechsel die Platten immer wieder in dieselbe Stellung gebracht werden konnten. Zwischen L

und H_1 befand sich die zum Unterbrechen der Strahlung dienende Klappe K, über die im vorhergehenden schon ausführlich berichtet worden ist. Vor dem Selenspiegel Se mußte die Strahlung eine Blende B passieren, deren Öffnung etwas geringer war als die Breite des reflektierten Büschels bei dem größten Einfallswinkel. Auf die Reflexionsplatte folgte absichtlich direkt der Selenspiegel. Dadurch war der Polarisationszustand der von der Platte reflektierten Strahlung vor jeder Änderung geschützt. Die Anordnung funktionierte dann, da Polarisation und Analysation umkehrbare Prozesse sind, genau so wie wenn die von den Reststrahlplatten kommende Strahlung am Selenspiegel total polarisiert, und die Reflexion dieser polarisierten Strahlung an der Platte S weiter untersucht würde.

Als Lichtquelle diente bei den Versuchen mit Quarz und Flußspat ein Auerbrenner[1]) (Stehlicht), bei den Versuchen mit Kalkspat ein Nernststift ohne Vorwärmer. Der Nernststift brannte mit 0,5 Amp. Stromstärke, die dauernd durch ein Präzisionsinstrument kontrolliert wurde. Bei Verwendung des Auerstrumpfes waren zwei Druckregulatoren in die Gaszuführung eingeschaltet. Trotzdem mußten sämtliche Messungen nachts zwischen ein und fünf Uhr ausgeführt werden, da nur zu dieser Zeit der Gasdruck befriedigende Konstanz aufwies (Meniskusablesungen ergaben bis zu 4 Proz. Druckschwankungen). In dieser Zeit war auch die Ruhelage des Mikroradiometers eine sehr gute, und bei windstillem Wetter konnte $^1/_{10}$ mm noch sicher abgelesen werden (Skalenabstand 2 m). Auf eine Juliussche Aufhängung des Instruments glaubten wir daher verzichten zu können. Das Mikroradiometer nach Boys, war ein Instrument aus den Werkstätten der Cambridge Scientific Company. Es ergab mit Konzentrationsvorrichtung für eine Hefnerkerze in 1 m Entfernung bei 1 m Skalenabstand rund 1300 mm Ausschlag. Während der Messungen dienten die eingangs erwähnten Filterplatten als Fenster vor dem Instrument. Wegen der verschiedenen Größe der Ausschläge mußten während jeder Meßreihe die Konstanz der Empfindlichkeit und die Proportionalität der Ausschläge mit den einfallenden Intensitäten mehrmals kontrolliert werden.

---

1) Th. Meyer, Diss. Berlin 1913. S. 13.

Die Beobachtungen, die in der von Rubens[1]) benutzten Weise ausgeführt wurden, stimmten stets bis auf kleine Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze überein. Zum Schutze gegen fremde Strahlung war die ganze Anordnung von zwei großen Pappkasten überdeckt.

Zu den Versuchen mit Flußspatreststrahlen wurde die Czernysche Einplattenmethode verwandt. Bei dieser Methode

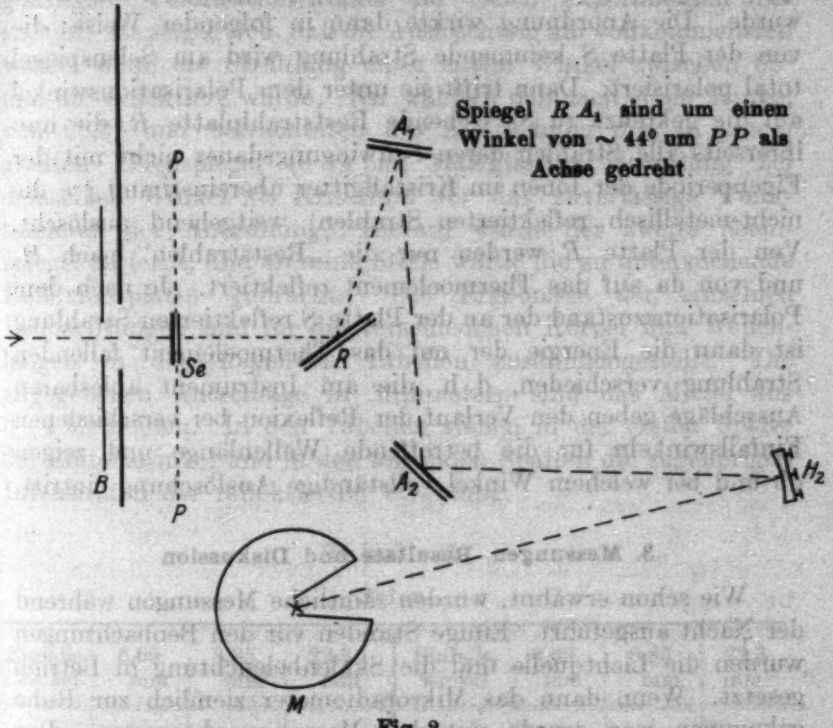


Fig. 2

wird die Strahlung statt an drei CaF_2-Platten an einer CaF_2-Platte unter 54° 2) reflektiert. Man erhält mit dieser Anordnung direkt polarisierte Reststrahlen, so daß die Methode im vorliegenden Falle der Mehrplattenmethode im Hinblick auf Intensität der Strahlung weit überlegen ist. Um reine Polarisationsverhältnisse zu haben, mußte eine zwar etwas umständliche, dafür aber einwandfreie Anordnung gewählt werden

1) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1915. S. 8.
2) M. Czerny, a. a. O., S. 327.

(Fig. 2). Wie im Falle der 3-Plattenmethode wurde die Strahlung von der Platte S nach dem gekreuzt zu ihr stehenden Selenspiegel Se reflektiert. Dieser reflektierte die Strahlung auf die Reststrahlplatte R, die ihrerseits gekreuzt zum Selenspiegel Se stand. Von der Reststrahlplatte fiel die Strahlung auf den Silberspiegel A_1, der sie wieder in die Horizontalebene lenkte, wo sie dann nach Reflexion am Silberspiegel A_2 vom Hohlspiegel H_2 auf das Thermoelement des Instruments konzentriert wurde. Die Anordnung wirkte dann in folgender Weise: die von der Platte S kommende Strahlung wird am Selenspiegel total polarisiert. Dann trifft sie unter dem Polarisationswinkel auf die gekreuzt zu Se stehende Reststrahlplatte R, die nun ihrerseits alle Strahlen deren Schwingungsdauer nicht mit der Eigenperiode der Ionen im Kristallgitter übereinstimmt (= die nicht-metallisch reflektierten Strahlen) weitgehend auslöscht. Von der Platte R werden nur die „Reststrahlen" nach H_2 und von da auf das Thermoelement reflektiert. Je nach dem Polarisationszustand der an der Platte S reflektierten Strahlung ist dann die Energie der auf das Thermoelement fallenden Strahlung verschieden, d. h. die am Instrument ablesbaren Ausschläge geben den Verlauf der Reflexion bei verschiedenen Einfallswinkeln für die betreffende Wellenlänge und zeigen ob und bei welchem Winkel vollständige Auslöschung eintritt.

3. Messungen, Resultate und Diskussion

Wie schon erwähnt, wurden sämtliche Messungen während der Nacht ausgeführt. Einige Stunden vor den Beobachtungen wurden die Lichtquelle und die Skalenbeleuchtung in Betrieb gesetzt. Wenn dann das Mikroradiometer ziemlich zur Ruhe gekommen war, wurde mit den Messungen begonnen. Der Einfallswinkel der Strahlen wurde größtenteils von Grad zu Grad geändert, und bei jeder Beobachtung wurde der Hin- und Rückgang am Instrument abgelesen. Durchschnittlich wurden für jede Winkelstellung 6—8 Ablesungen gemacht, bei den kleineren Ausschlägen mehrere, bei den größeren wenigere. Untersucht wurde die Reflexion an Steinsalz, Sylvin, Bromkalium und Flußspat. Die Reflexionsplatten hatten eine Größe von $5 \cdot 5$ cm und besaßen eine vorzügliche Oberfläche. Nur die Oberfläche der Bromkaliumplatte zeigte viele Poren und Unebenheiten, wodurch das Reflexionsvermögen beträchtlich

herabgesetzt wurde. Die Reflexionsplatten und ein Teil der Reststrahlenplatten waren uns in entgegenkommender Weise von der Firma Dr. Steeg u. Reuter, Bad Homburg v. d. Höhe, zur Verfügung gestellt worden. Es sei uns gestattet, der Firma hierfür nochmals unseren besten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Nach einigen anderen Vorversuchen wurde zunächst der günstigste Polarisationswinkel für Selen experimentell bestimmt. Es zeigte sich, daß die Auslöschung am vollkommensten wurde, wenn die Strahlung unter einem Winkel zwischen 68° und 69° reflektiert wurde. Wir wählten demnach einen Winkel von 68,3° und betrachteten die Auslöschung der an einem zweiten Selenspiegel (6·14 cm) reflektierten Strahlung bei demselben Winkel als Kriterium für das zuverlässige Funktionieren der Anordnung. Hierauf wurde der zweite Selenspiegel entfernt, und an seine Stelle wurde die zu untersuchende Reflexionsplatte gebracht. Die Ergebnisse der einzelnen Beobachtungen sind für die verschiedenen Körper und Wellenlängen in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die angegebenen Ausschläge in Millimetern sind das Mittel aus 3—4 Meßreihen. In den Tabellen stehen in der ersten Spalte die Einfallswinkel und in den folgenden Spalten die zugehörigen Intensitäten der reflektierten Strahlung.

Tabelle 1

Selen

Einfallswinkel	6,69 mm	8,85 mm	22,3 mm	Einfallswinkel	6,69 mm	8,85 mm	22,3 mm
15°	131,0	68,0	29,5	65°	3,9	2,0	0,7
20	126,0	65,5	28,5	66	2,0	1,0	0,3
25	117,0	61,2	27,0	67	0,5	0,3	0,2
30	108,0	56,2	24,0	68	0,1	0	0
35	97,3	50,0	21,5	69	0,3	0	0
40	84,0	43,0	18,8	70	0,5	0,3	0,2
45	68,0	34,0	14,7	71	2,5	2,0	0,5
50	51,0	26,2	11,5	72	5,0	3,2	1,0
55	34,0	16,3	7,0	73	10,0	5,0	2,2
60	16,9	8,4	3,9	74	14,0	6,2	3,1
61	14,0	7,0	3,2	75	19,5	10,1	4,4
62	11,9	6,0	3,0	80	87,5	45,4	20,3
63	9,0	4,8	2,0	83	200,0	98,6	41,0
64	6,2	3,2	1,5				

Tabelle 2

Einfallswinkel	6,69 μ				8,85 μ				22,3 μ		
	NaCl	KCl	KBr	CaF_2	NaCl	KCl	KBr	CaF_2	NaCl	KCl	KBr
15°	27,3	22,5	13,5	15,7	13,5	11,3	9,0	6,0	3,4	3,6	2,4
20	25,0	21,0	12,5	14,0	12,6	10,8	8,8	5,8	3,2	3,3	2,3
25	22,5	18,5	11,4	12,0	11,4	9,7	8,0	5,4	2,9	3,0	2,1
30	19,5	15,7	10,0	10,4	9,5	8,4	6,8	4,5	2,4	2,4	1,8
35	15,2	12,4	8,1	8,0	7,3	6,6	5,4	3,2	1,9	1,9	1,4
40	11,3	9,0	6,3	5,2	5,3	4,6	3,8	2,1	1,3	1,4	1,0
45	7,0	5,0	4,4	2,5	3,2	2,3	2,2	0,8	0,5	0,7	0,5
50	2,7	1,8	2,0	0,8	1,0	0,7	1,0	0	0,2	0,2	0,2
51	2,0	1,0	1,8	0,5	0,9	0,5	0,8	0	0	0	0
52	1,5	1,0	1,2	0,2	0,5	0,3	0,5	0	0	0	0
53	1,0	0,5	0,8	0	0,2	0	0,2	0	0	0	0
54	0,5	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
55	0	0	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0
56	0	0	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0	0
57	0,2	0,3	0	0,4	0,1	0,2	0	0,5	0	0	0
58	0,5	0,6	0	1,2	0,3	0,4	0,2	0,7	0,2	0	0
59	1,0	1,2	0,2	1,5	0,5	0,6	0,5	1,2	0,5	0,2	0,2
60	1,1	1,6	0,7	2,5	0,7	0,9	0,6	1,6	0,8	0,6	0,4
61	2,0	3,0	1,3	3,3	1,3	1,4	0,8	2,0	1,0	1,0	0,5
62	3,0	4,5	2,5	5,0	1,8	2,2	1,5	3,0	1,5	1,1	0,6
63	4,2	5,5	3,0	6,3	2,4	3,0	2,0	3,8	1,7	1,6	0,8
64	5,5	7,6	3,5	9,0	3,3	3,9	3,0	4,5	2,0	2,0	1,0
65	7,9	10,0	5,0	11,5	4,5	5,0	3,3	6,2	3,4	3,0	1,5
70	29,0	31,8	15,0	33,0	15,8	16,1	12,6	17,7	9,9	7,5	4,0
75	76,0	78,3	40,0	80,3	39,0	40,0	38,4	41,1	23,0	19,8	10,2

Den Zahlen der Tabb. 1 und 2 entsprechen die Kurven der Figg. 3—6, in denen die gemessenen Ausschläge als Ordinaten und die zugehörigen Einfallswinkel als Abszissen aufgetragen sind. Man sieht, daß die Reflexionskurven in allen Fällen denselben Charakter zeigen. Die Reflexion nimmt bei allen Körpern für jede Wellenlänge mit wachsendem Einfallswinkel zunächst ab, verschwindet vollständig und wächst bei größeren Winkeln wieder an. Die Körper sind demnach noch durchlässig genug, um der Fresnelformel

$$\mathfrak{R}_{\parallel} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha + \beta)} \cdot J$$

zu genügen.

Nach dieser Formel nimmt $\mathfrak{R}_{\parallel}$ mit wachsendem Einfallswinkel ständig ab, da der Nenner, in dem die Summe von Einfalls- und Brechungswinkel auftritt, als Tangensfunktion schneller wächst als der Zähler, in dem die Differenz dieser

Winkel steht. Für den Fall, daß der Einfallswinkel und Brechungswinkel einander zu 90° ergänzen, wird der Nenner unendlich groß. Bei diesem Winkel — dem Polarisations-

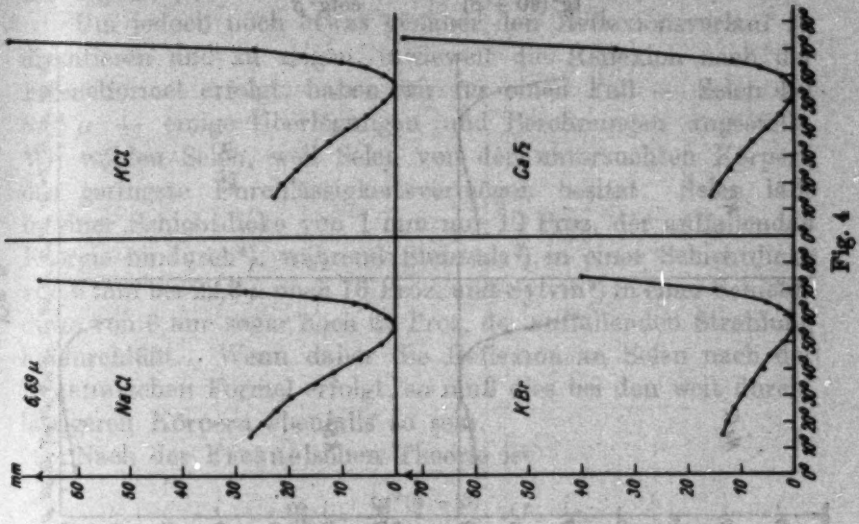


Fig. 4

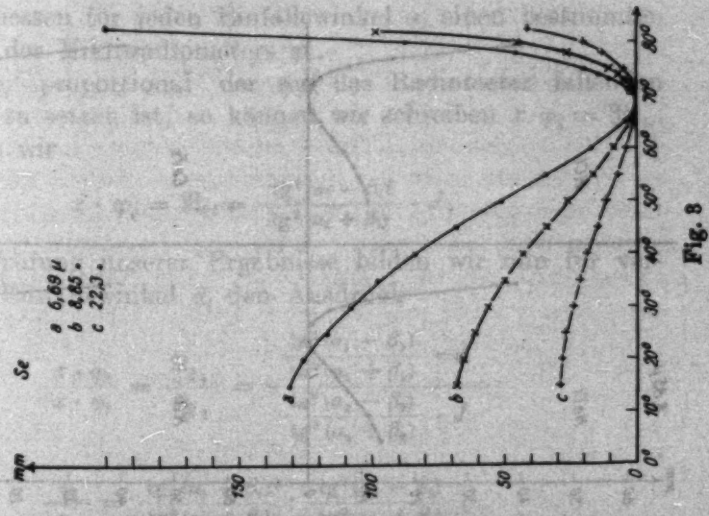


Fig. 3

winkel — verschwindet die reflektierte Strahlung vollständig, wie es die Kurven auch zeigen. Wächst der Einfallswinkel nun weiter, so wird der Nenner — da $(\alpha + \beta) > 90°$ ist; $\operatorname{tg}(90 + \varphi)$ aber gleich $-\operatorname{cotg}\varphi$ ist, und der Kotangens mit wachsendem

Winkel abnimmt) — immer kleiner; $\Re_\parallel$ muß wieder anwachsen. Im Grenzfalle $\alpha = 90^0$ wird

$$\Re_\parallel = \frac{\mathrm{tg}^2(90-\beta)}{\mathrm{tg}^2(90+\beta)} \cdot J = \frac{\mathrm{cotg}^2\beta}{\mathrm{cotg}^2\beta} \cdot J = J,$$

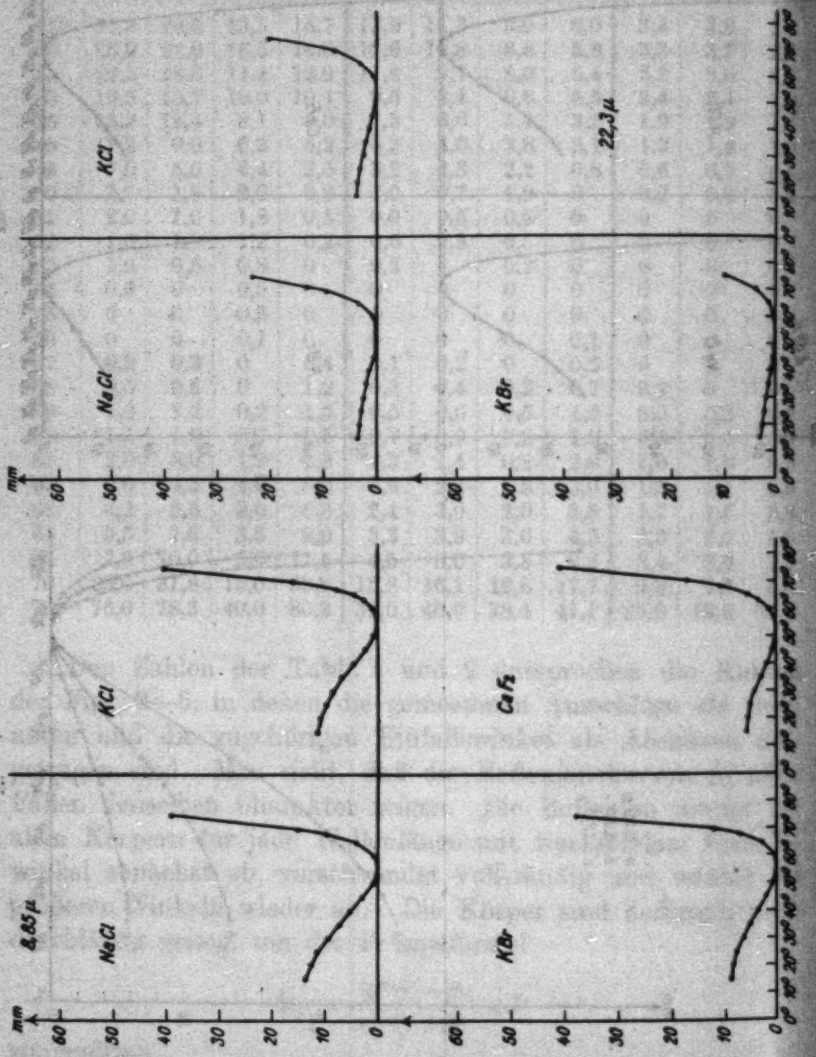


Fig. 6

Fig. 5

d. h. bei streifender Inzidenz müßte die reflektierte Energie mit der einfallenden Energie übereinstimmen. Auf eine Messung bei so großen Einfallswinkeln mußte jedoch aus experimentellen Gründen verzichtet werden. Dies konnte um so leichter ge-

schehen, da die Bestimmung des Polarisationswinkels — der das Hauptinteresse galt — diese Messungen nicht nötig machte, und der weitere Reflexionsverlauf eindeutig aus den Kurven hervorgeht.

Um jedoch noch etwas genauer den Reflexionsverlauf zu diskutieren und zu zeigen, inwieweit die Reflexion nach der Fresnelformel erfolgt, haben wir für einen Fall — Selen bei 8,85 μ — einige Überlegungen und Berechnungen angestellt. Wir wählen Selen, weil Selen von den untersuchten Körpern das geringste Durchlässigkeitsvermögen besitzt. Selen läßt in einer Schichtdicke von 1 mm nur 12 Proz. der auffallenden Energie hindurch[1]), während Steinsalz[2]) in einer Schichtdicke von 6 mm bei 22,3 μ noch 16 Proz. und Sylvin[3]) in einer Schichtdicke von 6 mm sogar noch 29 Proz. der auffallenden Strahlung hindurchläßt. Wenn daher die Reflexion an Selen nach der Fresnelschen Formel erfolgt, so muß dies bei den weit durchlässigeren Körpern ebenfalls so sein.

Nach der Fresnelschen Theorie ist

$$\mathfrak{R}_{\parallel} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha + \beta)} \cdot J.$$

Wir messen für jeden Einfallswinkel α_i einen bestimmten Ausschlag des Mikroradiometers φ_i.

Da φ_i proportional der auf das Radiometer fallenden Strahlung zu setzen ist, so können wir schreiben $x \cdot \varphi_i = \mathfrak{R}_{\parallel i}$, also haben wir

$$x \cdot \varphi_i = \mathfrak{R}_{\parallel i} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha_i - \beta_i)}{\operatorname{tg}^2(\alpha_i + \beta_i)} \cdot J.$$

Zur Prüfung unserer Ergebnisse bilden wir nun für verschiedene Einfallswinkel α_i den Ausdruck

$$\frac{x \cdot \varphi_1}{x \cdot \varphi_2} = \frac{\mathfrak{R}_{\parallel 1}}{\mathfrak{R}_{\parallel 2}} = \frac{\dfrac{\operatorname{tg}^2(\alpha_1 - \beta_1)}{\operatorname{tg}^2(\alpha_1 + \beta_1)} \cdot J}{\dfrac{\operatorname{tg}^2(\alpha_2 - \beta_2)}{\operatorname{tg}^2(\alpha_2 + \beta_2)} \cdot J}$$

oder

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha_1 - \beta_1)}{\operatorname{tg}^2(\alpha_1 + \beta_1)} : \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha_2 - \beta_2)}{\operatorname{tg}^2(\alpha_2 + \beta_2)}.$$

---

1) O. Reinkober, Diss. Berlin 1910. S. 15.
2) H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Gesellsch. 15. S. 108. 1896.
3) H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Gesellsch. 15. S. 108. 1896.

Der Ausdruck φ_1/φ_2 läßt sich einerseits für jedes bestimmte α_i mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes und dem Werte von n für Selen bei 8,85 μ bestimmen. Der Ausdruck heiße $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{berechnet}}$. Andererseits kann man aus den beobachteten Ausschlägen φ_i den Ausdruck φ_1/φ_2 bestimmen. Der so gefundene Wert möge $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{beobachtet}}$ heißen. Erfolgt die Reflexion an Selen nach der Fresnelformel, so müssen diese beiden Werte, der berechnete und der beobachtete, übereinstimmen. In Tab. 3 sind die Werte $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{berechnet}}$ und $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{beobachtet}}$ für verschiedene Einfallswinkel dargestellt. Zur Bestimmung von $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{berechnet}}$ ist der Wert[1]) $n = 2{,}56$ und für $\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{beobachtet}}$ sind die Zahlen der Tab. 1 für $\lambda = 8{,}85\,\mu$ benutzt worden.

Tabelle 3

α_1	α_2	$\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{berechnet}}$	$\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)_{\text{beobachtet}}$
15°	20°	1,045	1,038
20	25	1,070	1,068
25	30	1,086	1,089
30	35	1,121	1,123
35	40	1,162	1,164
40	45	1,222	1,262
45	50	1,329	1,299
50	60	3,021	3,118
60	65	4,335	4,200
65	70	6,340	6,660
70	75	0,031	0,029
75	80	0,223	0,221
80	83	0,471	0,460

Wie die Tabelle zeigt, stimmen die beobachteten Werte mit den berechneten bis auf wenige Prozent überein, und man darf erwarten, daß das Brewstersche Gesetz als Folgerung aus der Fresnelformel auch erfüllt ist. In der Tat ist auch bei den einzelnen Kurven eine Verschiedenheit des Polarisationswinkels in Abhängigkeit von der Wellenlänge nicht zu verkennen.

4. Bestimmung des Brechungsexponenten

Die Bestimmung des Brechungsexponenten aus diesen Polarisationswinkeln mit Hilfe des Brewsterschen Gesetzes

1) H. du Bois u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 35. S. 251. 1911.

wird jedoch dadurch erschwert, daß die experimentell ermittelten Kurven die x-Achse nicht in einem Punkte berühren, sondern sich in einem gewissen Bereiche der x-Achse anschmiegen. Einerseits kann dafür die geringe Intensität der in der Nähe des Polarisationswinkels reflektierten Strahlung verantwortlich gemacht werden (Empfindlichkeit des Instruments), andererseits mag man geneigt sein, die Inhomogenität[1]) der Reststrahlen hierfür als Grund anzugeben. Da jedoch nach den Messungen von Paschen[2]) der Brechungsexponent von NaCl z. B. für

$\lambda = 7{,}95\,\mu$ 1,506
$\lambda = 10{,}01\,\mu$ 1,494

ist, was einem Polarisationswinkel von 56° 25′ bzw. 56° 12,2′ entspricht, dürfte dieser letzte Grund nur ein Intervall von ungefähr 13′ erklären. Ähnliches gilt von den anderen Körpern, so daß letzten Endes nur die geringe Energie der reflektierten Strahlung diese Erscheinung verursacht.

Um dennoch den Polarisationswinkel, d. h. den Berührungspunkt der x-Achse mit der Reflexionskurve zu finden, haben wir, unter Übertragung der für algebraische Kurven geltenden Gesetze, folgende graphische Interpolation angewandt. Alle zur Tangente parallelen Sehnen wurden halbiert. Durch die Halbierungspunkte wurde dann eine Kurve gelegt, die als Polarkurve (jede Sehne wird durch die Reflexionskurve, den Halbierungspunkt und den unendlich fernen Punkt als Pol harmonisch geteilt) durch den Berührungspunkt der Tangente, als deren Ausgangspunkt der unendliche ferne Punkt betrachtet werden kann, gehen muß. Eine anschauliche Darstellung des Verfahrens gibt Fig. 7, in der die Konstruktion für die Reflexionskurve von Sylvin bei $\lambda = 6{,}69\,\mu$ ausgeführt ist. Aus ihr ergibt sich in diesem Falle für den Polarisationswinkel der Wert $\alpha_B = 55{,}3°$. Im einzelnen lieferten die Konstruktionen für die verschiedenen Kurven die Werte:

Bei $\lambda = 6{,}69\,\mu$ für

NaCl	KCl	KBr	CaF_2
56,3°	55,3°	56,8°	53,8°

1) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1915. S. 10; O. Reinkober, Ann. d. Phys. **34**. S. 343. 1911.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **26**. S. 120. 1908.

$\lambda = 8{,}85\ \mu$ für

NaCl	KCl	KBr	CaF_2
55,9°	54,8°	56,1°	52,9°

$\lambda = 22{,}5$ S für

NaCl	KCl	KBr	
53,6°	54,6°	54,5°	

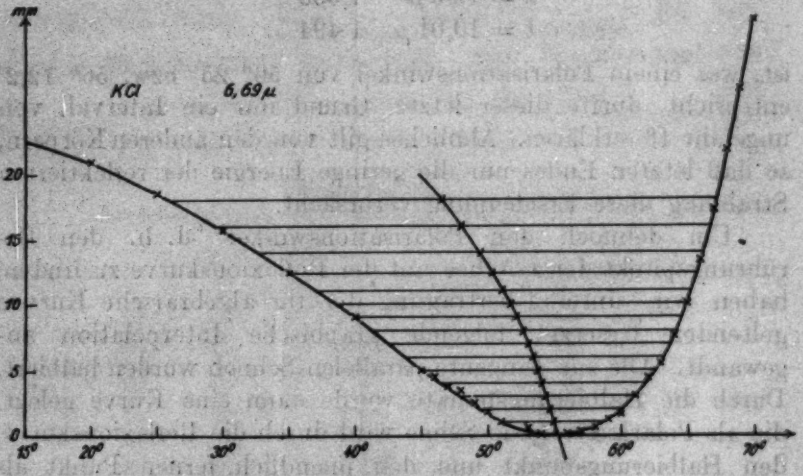


Fig. 7

Die Genauigkeit der Werte, die durch diese Interpolation gewonnen werden, schätzen wir auf $\pm\ ^1/_2{}^0$, so daß der Fehler im Polarisationswinkel im ungünstigsten Falle $\pm$ 1 Proz. nicht übersteigen dürfte.

Mit den gefundenen Winkelwerten sind dann nach der Beziehung $\operatorname{tg} \alpha_B = n$ die Brechungsexponenten ermittelt worden. In der Tab. 4 sind die Werte derselben für die einzelnen Substanzen zusammengestellt. Daneben sind zum Vergleich die von Paschen[1]) und Rubens[2]) mit Prisma und Gitter gefundenen Werte angegeben.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. S. 299. 1901; Ann. d. Phys. 26. S. 120. 1908.

2) H. Rubens und A. Trowbridge, Wied. Ann. 60. S. 733. 1897; H. Rubens und E. Nichols, Wied. Ann. 60. S. 418. 1897.

Tabelle 4

	a) gemessen nach obiger Methode			b) gemessen von P.[1]) und R.[2]) mit Prisma und Gitter		
λ in μ	6,69	8,85	22,3	7,07	8,83	22,3
ClNa	1,50	1,47	1,35	1,511 P.	1,502 P.	1,340 R.
KCl	1,44	1,42	1,40	1,465 R.	1,460 P.	1,369 R.
CaF_2	1,36	1,32	—	1,368 P.	1,330 P.	—
KBr	1,53	1,49	1,40	—	—	—

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Meßgenauigkeit stimmen die Werte mit den Paschen-Rubensschen Angaben weitgehend überein. Die noch verbleibenden kleinen Differenzen dürften wohl durch die Tatsache zu erklären sein, daß Paschen und Rubens mit monochromatischer Strahlung gearbeitet haben, während hier eine relativ inhomogene Strahlung zur Anwendung gekommen ist. Die Brauchbarkeit unserer Methode einerseits und die Gültigkeit des Brewsterschen Gesetzes andererseits können auf Grund der vorliegenden Übereinstimmung immerhin als erwiesen betrachtet werden.

Die gegebenen Reflexionskurven erklären ferner die in den einzelnen[3]) Arbeiten voneinander abweichenden Angaben für den Polarisationswinkel von Selen. In der Umgebung des Polarisationswinkels ist die reflektierte Energie ziemlich gering, so daß auch bei Einfallswinkeln, die etwas größer oder kleiner als der wirkliche Polarisationswinkel sind, die Strahlung praktisch vollkommen polarisiert ist.

Die Kurven bestätigen ferner die Erklärung, die Czerny[4]) dafür gegeben hat, daß bei seinen Versuchen der günstigste Einfallswinkel immer etwas kleiner war als der zu erwartende Polarisationswinkel, da beim Übergang vom Polarisationswinkel zu größeren Einfallswinkeln die Strahlung tatsächlich stärker reflektiert wird als beim Übergang zu kleineren Winkeln.

---

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **4**. S. 299. 1901; Ann. d. Phys. **26**. S. 120. 1908.

2) H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60**, S. 733, 1897. H. Rubens u. E. Nichols, Wied. Ann. **60**, S. 418. 1897.

3) R. Nyswander, Phys. Rev. **28**. S. 296. 1909; Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**. S. 283. 1916; M. Schubert, Diss. Breslau 1915. S. 13.

4) M. Czerny, a. a. O., S. 327.

5. Folgerung aus den Fresnelschen Formeln

Mit Hilfe der Fresnelschen Reflexionsformeln läßt sich indessen noch eine weitere Methode zur Bestimmung des Brechungsexponenten angeben, die ebenfalls unabhängig von Vergleichsspiegeln und ohne Kenntnis der einfallenden Intensität ausgeführt werden kann. Neben der für eine senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Strahlung geltenden Formel

$$\Re_{\parallel} = \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha + \beta)} \cdot J_{\parallel} \tag{1}$$

besteht die Formel

$$\Re_{\perp} = \frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} J_{\perp} \tag{2}$$

für eine Strahlung, die in der Einfallsebene polarisiert ist. Aus beiden Formeln folgt eine einfache Beziehung, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß die einfallenden Energien in beiden Fällen dieselben sind. Dann erhält man durch Division aus den beiden Formeln

$$\frac{\Re_{\perp}}{\Re_{\parallel}} = \frac{\cos^2(\alpha - \beta)}{\cos^2(\alpha + \beta)}. \tag{3}$$

Zieht man noch, um das Quadrat auf der rechten Seite zu beseitigen, die Wurzel, so wird (3)

$$\frac{\sqrt{\Re_{\perp}}}{\sqrt{\Re_{\parallel}}} = \frac{\cos(\alpha - \beta)}{\cos(\alpha + \beta)}. \tag{4}$$

Durch korrespondierende Addition und Subtraktion folgt hieraus

$$\frac{\sqrt{\Re_{\perp}} + \sqrt{\Re_{\parallel}}}{\sqrt{\Re_{\perp}} - \sqrt{\Re_{\parallel}}} = \frac{\cos\alpha\cos\beta}{\sin\alpha\sin\beta} = \frac{\cos\alpha\sqrt{1 - \sin^2\beta}}{\sin\alpha \cdot \sin\beta}. \tag{5}$$

Nun ist aber nach Snellius

$$\sin\beta = \frac{1}{n}\sin\alpha,$$

so daß man für (5) schreiben kann

$$\frac{\sqrt{\Re_{\perp}} + \sqrt{\Re_{\parallel}}}{\sqrt{\Re_{\perp}} - \sqrt{\Re_{\parallel}}} = \frac{\cos\alpha\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}\sin^2\alpha}}{\sin\alpha\frac{1}{n} \cdot \sin\alpha} \tag{6}$$

oder

$$\frac{\sqrt{\Re_{\perp}} + \sqrt{\Re_{\parallel}}}{\sqrt{\Re_{\perp}} - \sqrt{\Re_{\parallel}}} = \frac{\cos\alpha\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}}{\sin^2\alpha} \tag{7}$$

Quadriert man Gleichung (7), so folgt

$$(8)\qquad \left(\frac{\sqrt{\Re_\perp}+\sqrt{\Re_\parallel}}{\sqrt{\Re_\perp}-\sqrt{\Re_\parallel}}\right)^2 = \frac{n^2\cos^2\alpha}{\sin^4\alpha} - \frac{\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha}.$$

Aus Formel (8) läßt sich der Brechungsexponent n nun berechnen. Es wird

$$(9)\qquad n^2 = \left[\left(\frac{\sqrt{\Re_\perp}+\sqrt{\Re_\parallel}}{\sqrt{\Re_\perp}-\sqrt{\Re_\parallel}}\right)^2 + \frac{\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha}\right]\cdot\frac{\sin^4\alpha}{\cos^2\alpha}$$

und somit

$$(10)\qquad n = \operatorname{tg}\alpha\sqrt{\left(\frac{\sqrt{\Re_\perp}+\sqrt{\Re_\parallel}}{\sqrt{\Re_\perp}-\sqrt{\Re_\parallel}}\right)^2\sin^2\alpha+\cos^2\alpha}.$$

Aus dieser Formel ergibt sich wieder das Brewstersche Gesetz, sobald der Einfallswinkel α gleich dem Polarisationswinkel α_B wird. In diesem Falle verschwindet $\Re_\parallel$ und die Wurzel nimmt den Wert 1 an.

Um n nach der Formel (10) zu ermitteln, ist es nur nötig, mit einer geeigneten Methode $\Re_\perp$ und $\Re_\parallel$ bei einem bestimmten Einfallswinkel α zu messen. Die verschiedenen Polarisationszustände der Strahlung lassen sich dabei ohne Schwierigkeiten mit den bekannten Ultrarot-Polarisatoren[1]) herstellen. Auch die zu erwartende Genauigkeit der Resultate läßt sich leicht angeben. Durch Differentiation erhält man aus (10)

$$dn = \frac{\partial n}{\partial\alpha}d\alpha + \frac{\partial n}{\partial x}dx + \frac{\partial n}{\partial y}dy,$$

wobei x und y $\sqrt{\Re_\perp}$ bzw. $\sqrt{\Re_\parallel}$ bedeuten. Die Ausführung der Differentiation ergibt für dn:

$$dn = \frac{\sin^2\alpha\left[\left(\frac{x+y}{x-y}\right)^2-1\right]+\left(\frac{x+y}{x-y}\right)^2\operatorname{tg}^2\alpha+1}{\sqrt{\left(\frac{x+y}{x-y}\right)^2\sin^2\alpha+\cos^2\alpha}}\cdot d\alpha$$

$$+\frac{2\cdot\operatorname{tg}\alpha\cdot\sin^2\alpha\left(\frac{x+y}{x-y}\right)\cdot x}{\sqrt{\left(\frac{x+y}{x-y}\right)^2\sin^2\alpha+\cos^2\alpha\,(x-y)^2}}\cdot dy$$

$$-\frac{2\cdot\operatorname{tg}\alpha\cdot\sin^2\alpha\left(\frac{x+y}{x-y}\right)\cdot y}{\sqrt{\left(\frac{x+y}{x-y}\right)^2\sin^2\alpha+\cos^2\alpha\,(x-y)^2}}dx.$$

1) M. Czerny, a. a. O.; Ztschr. f. Phys. 26, S. 183. 1924.

Aus dn läßt sich nach den bekannten Verfahren der prozentuale Fehler für n berechnen. Man findet z. B. für Selen bei einem Einfallswinkel $\alpha = 60^0$ und der Annahme, daß α auf $0{,}1^0$, $\Re_\perp$ und $\Re_\parallel$ auf 0,1 mm genau gemessen werden können, für den Fehler in n $\pm$ 1,1 Proz.

Anhang

Nach den Beobachtungen an den Kristallen wurden dieselben Versuche an einigen Gläsern ausgeführt, über deren Ergebnis an dieser Stelle berichtet werden soll. Zur Untersuchung schienen besonders einige Gläser geeignet, deren Reflexionsvermögen 1916 von Rubens[1]) bestimmt worden war. Es wurden untersucht:

Glasart	Bezeichnung bei Rubens	Bei Rubens n_D	Bei vorliegenden Versuchen n_D[2])
Kronflint KF_2	*O* 381	1,5262	1,5263
Flint F_2	*O* 118	1,6129	1,6129
Baritflint BaF_4	*O* 1266	1,6042	1,6056
Schwerflint SF_1	*O* 255	1,7145	1,7174
Fluorkron FK_3	*O* 7185	1,4637	1,4645
Schwerkron SK_8	*O* 1209	1,6112	1,6112

Die Platten hatten eine Größe von 10·10 cm und eine Dicke von 3 mm. Sie waren uns von den Jenaer Glaswerken Schott und Genossen freundlicherweise kostenlos zur Verfügung gestellt worden, wofür wir der Firma höflichsten Dank an dieser Stelle zollen wollen. Die Untersuchungen wurden in derselben Weise wie die vorhergehenden ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Tabelle 5

$\lambda = 6{,}69\ \mu$

Einfallswinkel	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	46°	47°	48°	49°	50°
KFS	8,4	7,7	6,7	5,5	3,8	2,6	1,3	1,1	0,9	0,6	0,3	0,2
F_2	11,5	10,2	8,0	6,3	3,9	2,0	2,0	1,4	1,1	0,8	0,4	0,3
BaF_4	12,8	12,1	10,6	8,7	6,6	3,9	1,4	1	0,9	0,6	0,4	0,3
SF_1	17,2	15,6	13,7	11,6	8,4	5,5	2,5	2	1,6	1,3	0,8	0,5
FK_3	3,3	3	2,5	2	1,5	1,2	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,4
SK_8	9,4	8,7	7,8	6,7	4,9	3,2	1,7	1,4	1	0,9	0,6	0,4

1) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1916. S. 1284.

2) In bezug auf chemische Zusammensetzung, Dichte und Dielektrizitätskonstante der Gläser vergleiche man Berl. Akad. Ber. S. 1284.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Einfallswinkel	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°	65°	70°	75°
KFS	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	1,2	2	3,2	8,7	25	57,7
F_2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,7	1,3	2,1	8,6	22,9	54
BaF_4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	1,1	1,4	2,3	8,7	24	55
SF_1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,7	1,1	1,7	6,2	21,2	45,7
FK_3	0,5	0,5	0,6	1,1	1,4	2	2,3	3	3,2	3,8	9,3	21,2	51
SK_8	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,9	1,4	2,1	3,2	8,5	24	53,7

$\lambda = 8{,}85\ \mu$

Einfallswinkel	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	46°	47°	48°	49°
KF_2	50	47,5	44	40	37,4	35,5	34,4	34,5	34,9	35,1	35,6
F_2	36	34	31,8	29,5	27	24	23	23,3	23,3	23,5	23,7
BaF_4	29	27,5	26	23,8	21,5	19,3	18,3	18,2	18,4	18,5	18,9
SF_1	24,5	23,3	21,5	19,5	17,5	15	14	13,5	13,2	13	13
FK_3	35,5	34	30,9	28,3	25,3	22,2	20,3	20,2	20,1	19,9	19,7
SK_8	26,4	25,3	23,7	20,8	18,3	16	14,7	14,6	14,6	14,5	14,4

Einfallswinkel	50°	51°	52°	53°	54°	55°	60°	65°	70°	75°
KF_2	37	37,5	38,8	40,6	41,9	44	55	73	94,6	120
F_2	24,4	25	25,5	26,1	26,5	27,8	36,8	51,5	69,5	91,5
BaF_4	19	19,5	20,2	20,5	21,5	22,8	30	44,5	61,3	81
SF_1	13,1	13,2	13,5	13,7	14,4	15,5	21	31,5	47,0	69
FK_3	19,6	19,6	19,7	19,8	19,9	20,0	23,8	37,6	51,0	75
SK_8	14,4	14,7	15	15,6	15,9	16,6	21,5	32	49,1	65

$\lambda = 22{,}3\ \mu$

Einfallswinkel	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	56°
KF_2	29	27	24,5	22	18,6	16	14	12	10,5	10,3
F_2	27,3	24,9	22,5	20	17,4	14,6	12,2	10,2	8,8	8,5
BaF_4	26	24,3	22	19,5	16,3	14	12	10,1	8,1	7,9
SF_1	30	28	25	22	19,7	16,8	14,5	12	9,5	9,2
FK_3	18,3	16,9	14,9	12,7	10,8	9	7	5,5	4,3	4,2
SK_8	24	22,2	20,5	18,2	16,5	12,8	10,3	8,1	6	5,6

Einfallswinkel	57°	58°	59°	60°	61°	62°	63°	64°	65°	70°	75°
KF_2	10	9,8	9,6	9,5	9,4	9,5	9,7	9,9	10,1	13	19
F_2	8,2	8,1	7,8	7,6	7,7	7,8	8	8,1	8,4	11,2	17
BaF_4	7,8	7,6	7,5	7,5	7,6	7,7	7,9	8	8,3	11,5	17,8
SF_1	9	8,8	8,5	8,6	8,7	8,7	8,9	9,1	9,3	12	20
FK_3	4,1	4	3,8	3,7	3,7	4	4,3	4,7	5,1	8,2	15,3
SK_8	5,4	5,2	5	4,9	4,9	5	5,1	5,2	5,5	7,8	14,5

In den Kurven der Figg. 8—11 sind die Ergebnisse übersichtlich wiedergegeben. Zunächst zeigen die Gläser bei 6,69 μ die überraschende Tatsache der nahezu vollständigen Polari-

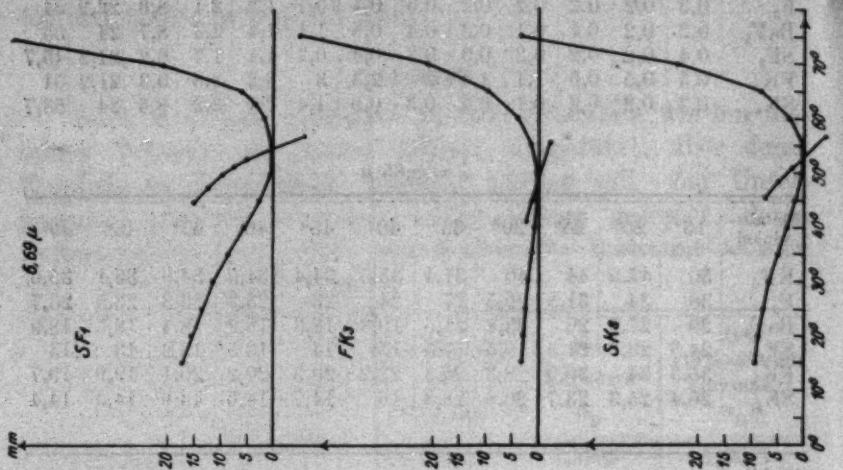


Fig. 9

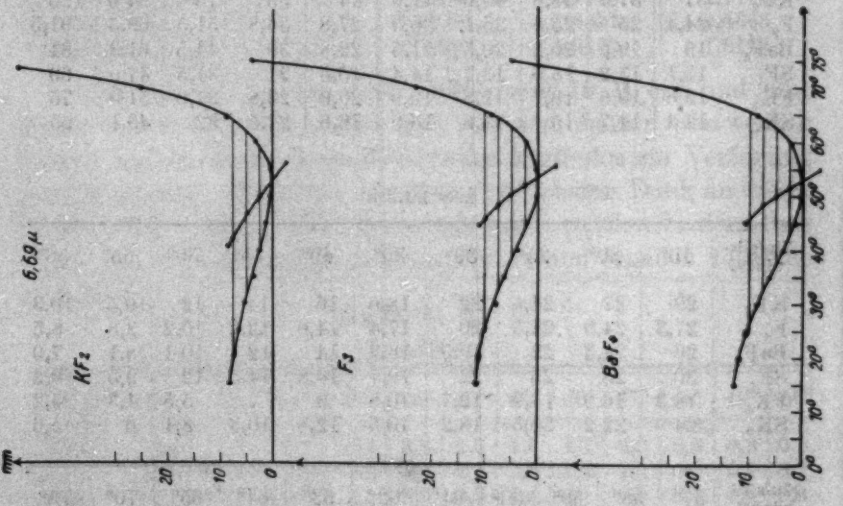


Fig. 8

sation. Trotz mehrfacher Beobachtungen konnten keine Abweichungen von diesem Verhalten festgestellt werden. Systematische Untersuchungen über die Absorption verschiedener Gläser liegen keineswegs vor; die einzelnen zerstreuten An-

gaben zeigen eine große Verschiedenheit. Rosenthal[1]) findet, daß Glas von 0,2 mm Dicke von 3,5—20μ vollständig absorbiert.

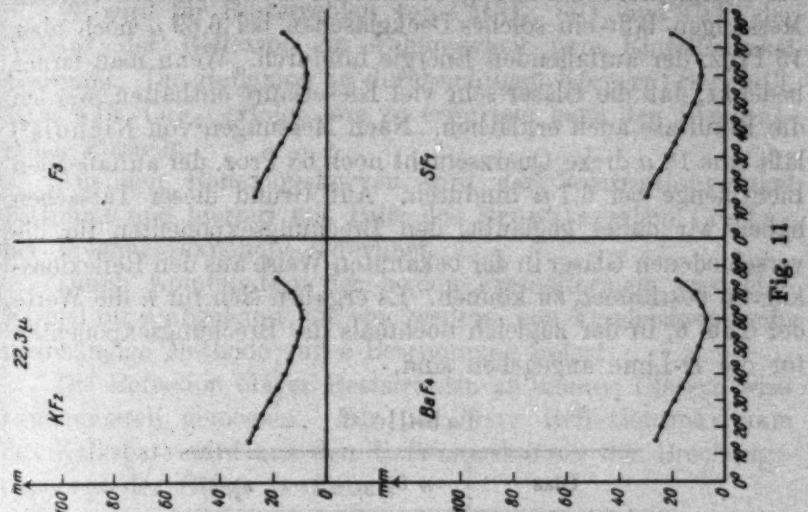


Fig. 11

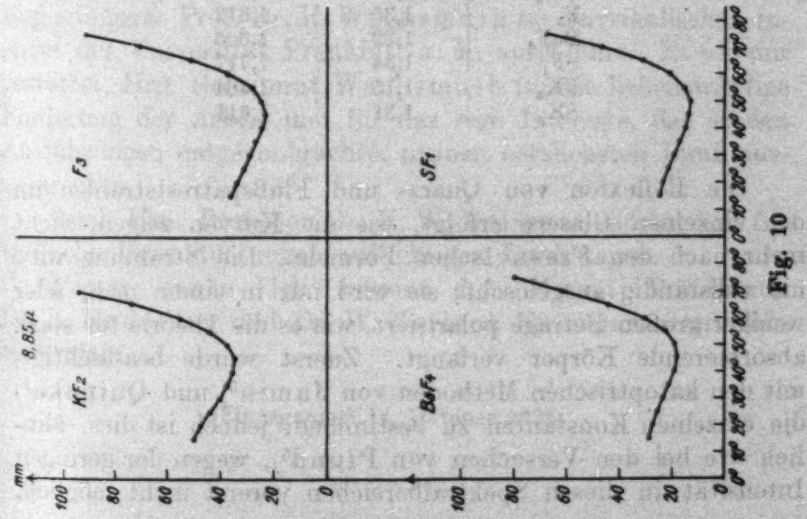


Fig. 10

Nach einer schriftlichen Mitteilung von Hrn. Dreisch[2]) absorbieren Gläser in Schichtdicke von 1 mm bei 4,2 μ 70 bis

1) H. Rosenthal, Wied. Ann. **68**. S. 792. 1899.

2) Th. Dreisch, Verh. D. Phys. Gesellsch. 3. Reihe, 6. Jhrg. Nr. 2. 1925. S. 25.

80 Proz. der auffallenden Energie. Auch Rubens[1]) fand, daß ein 0,15 mm dickes Deckgläschen bei 5 μ ungefähr 48 Proz. der auffallenden Strahlung absorbiert. Nach unseren eigenen Messungen läßt ein solches Deckgläschen bei 6,69 μ noch über 15 Proz. der auffallenden Energie hindurch. Wenn man ferner bedenkt, daß die Gläser sehr viel Kieselsäure enthalten, werden die Resultate auch erklärlich. Nach Messungen von Nichols[2]) läßt eine 18 μ dicke Quarzschicht noch 68 Proz. der auffallenden Lichtmenge bei 6,7 μ hindurch. Auf Grund dieser Tatsachen haben wir daher geglaubt, den Brechungsexponenten für die verschiedenen Gläser in der bekannten Weise aus den Reflexionskurven bestimmen zu können. Es ergaben sich für n die Werte der Tab. 6, in der zugleich nochmals die Brechungsexponenten für die D-Linie angegeben sind.

Tabelle 6

Glas	n 6,7 μ	n_D
KF_2	1,30	1,526
F_3	1,35	1,612
BaF_4	1,32	1,605
SF_1	1,34	1,717
FK_3	1,15	1,464
SK_8	1,31	1,611

Die Reflexion von Quarz- und Flußspatreststrahlen an den einzelnen Gläsern erfolgt, wie die Kurven zeigen, nicht mehr nach den Fresnelschen Formeln. Die Strahlung wird nie vollständig ausgelöscht; sie wird nur in einem mehr oder weniger großen Betrage polarisiert, wie es die Theorie für stark absorbierende Körper verlangt. Zuerst wurde beabsichtigt, mit den katoptrischen Methoden von Jamin[3]) und Quincke[4]) die einzelnen Konstanten zu bestimmen, jedoch ist dies, ähnlich wie bei den Versuchen von Pfund[5]), wegen der geringen Intensität in diesen Spektralbereichen vorerst nicht möglich.

1) H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1912. S. 270—271.
2) E. Nichols, Wied. Ann. 60. S. 410. 1897.
3) J. Jamin, Ann. chim. et phys. (3), 19. S. 296; Pogg. Ann. 112. S. 437. 1848. Ergsbd.
4) G. Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. S. 336. 1
5) A. H. Pfund, Astrophys. Journal 24. S. 19. 1906.

Zusammenfassung

Zusammenfassend ergeben sich folgende Tatsachen:

Es wird für Reststrahlen von $CaCO_3$, SiO_2 und CaF_2 der Verlauf der Reflexion in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bestimmt. Die Reflexion an durchsichtigen Körpern: Se, NaCl, KCl, KBr, CaF_2, erfolgt, wie zu erwarten, nach den Fresnelschen Formeln.

Aus den Reflexionskurven wird der Polarisationswinkel bestimmt und hieraus mit Hilfe des Brewsterschen Gesetzes der Brechungsexponent berechnet.

Durch Kombination der beiden Fresnelformeln wird eine Formel für n abgeleitet, die eine weitere, von Vergleichsspiegeln unabhängige Methode zur n-Bestimmung liefert.

Die Reflexion obiger Reststrahlen an einigen Gläsern wird experimentell gemessen. Für das erste Reflexionsmaximum des Kalkspats wird aus den Reflexionskurven der Brechungsexponent der Gläser bestimmt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. R. Wachsmuth im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Wachsmuth für die liebenswürdige Förderung der Arbeit und für das rege Interesse, das er den Ausführungen entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Hrn. Professor Dr. K. W. Meissner möchte ich für vielfache Unterstützungen aufrichtigen Dank sagen.

Ferner danke ich bestens den Herren Professoren Dr. E. Madelung und Dr. W. Gerlach für manch wertvollen Ratschlag.

(Eingegangen 14. Oktober 1926)

9. *Zur Deutung des Zeitgesetzes der Bildung des Bromwasserstoffes aus seinen Elementen;* von *Anton Skrabal*

Vor längerer Zeit haben M. Bodenstein und S. C. Lind[1]) auf experimentellem Wege für die Dunkelreaktion $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ folgendes Zeitgesetz gefunden:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{\text{prop.}\,[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + \text{prop.}\,\frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

Erst sehr viel später wurde durch K. F. Herzfeld[2]) versucht, auf dem Boden der klassischen chemischen Kinetik dieses empirische Zeitgesetz *theoretisch zu deuten.* Dieser Versuch hält — wie ich im folgenden zeigen will — einer Kritik *nicht* stand. Weil die Herzfeldsche Theorie seither vielfach benutzt worden ist[3]) und vor ganz kurzem auch in die Lehrbuchliteratur Eingang gefunden hat[4]), so halte ich einen *neuerlichen* Versuch einer *einwandfreien Herleitung* obiger Differentialgleichung nicht für überflüssig.

Nach K. F. Herzfeld, dessen Bezeichnungsweise wir uns im folgenden bedienen, verlaufen im Dunkelvorgang folgende Teilreaktionen:

(1) $H_2 + Br \xrightarrow{k_1} HBr + H,$

(2) $H + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br,$

(3) $H + HBr \xrightarrow{k_3} H_2 + Br,$

(4) $2H \xrightarrow{k_4} H_2,$

(5) $H + Br \xrightarrow{k_5} HBr,$

1) M. Bodenstein und S. C. Lind, Ztschr. f. physik. Chem. 57. S. 168. 1905.

2) K. F. Herzfeld, Ann. der Physik [4] 59. S. 635. 1919.

3) Vgl. M. Bodenstein und Mitarbeiter, Ztschr. f. physik. Chem. 114. S. 208. 1925; 120. S. 129. 1926; 121. S. 127. 1926; 123. S. 1. 1926.

4) J. Eggert, Lehrbuch der physik. Chem., Leipzig 1926, S. 469.

(6) $$Br_2 \xrightarrow{k_6} 2\,Br,$$

(7) $$2\,Br \xrightarrow{k_7} Br_2.$$

Es sollen ferner bezeichnet werden die variablen Konzentrationen

von:	H_2	Br_2	HBr	H	Br
mit:	C_1	C_2	C_3	x	y.

Eine Abschätzung der einzelnen Glieder der Geschwindigkeitsgleichungen gegeneinander führt Herzfeld zur Vernachlässigung der Reaktionen (4) und (5) und somit zu dem System:

(8) $$\frac{dx}{dt} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x,$$

(9) $$\frac{dy}{dt} = 2k_6 C_2 + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x - k_1 C_1 y - k_7 y^2,$$

(10) $$\frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x.$$

Hat sich ein *„stationärer Zustand"* eingestellt, so könne gesetzt werden:

(11) $$\frac{dx}{dt} = 0,$$

(12) $$\frac{dy}{dt} = 0.$$

Aus (8) und (11) folgt:

(13) $$x = \frac{k_1 C_1}{k_2 C_2 + k_3 C_3} y$$

und aus der Addition von (8) und (9) unter Berücksichtigung von (11) und (12):

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = 2k_6 C_2 - k_7 y^2 = 0$$

und demnach:

(14) $$y = \sqrt{\frac{2k_6}{k_7} C_2}.$$

Werden jetzt x aus (13) und y aus (14) in Gleichung (10) eingesetzt, so resultiert:

(15) $$\frac{dC_3}{dt} = 2k_1 \sqrt{\frac{2k_6}{k_7}} \cdot \frac{C_1 \sqrt{C_2}}{1 + \frac{k_3}{k_2}\frac{C_3}{C_2}},$$

also die von Bodenstein und Lind empirisch gefundene Differentialgleichung.

So weit Herzfeld.

Gegen diese Ableitung der Gleichung (15) erheben sich *Bedenken.* In dem Ausdruck (14) für y ist bis auf C_2 alles konstant. Die Konzentration C_2 des Bromdampfes Br_2 ist gleichbedeutend mit der *Umsatzvariablen der Bruttoreaktion* $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$, sie ist also mit der Zeit t *notwendig veränderlich*, und die Zeitableitung von y kann daher *nicht* Null sein. Die Gleichung (12) ist also *unrichtig*, wenn (14) richtig ist. Aus der Veränderlichkeit von y mit der Zeit und aus der Summe von (11) und (12):

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = 0 \tag{16}$$

folgt auch die *Veränderlichkeit von* x mit der Zeit. Es ist daher auch Gleichung (11) *unrichtig*, wenn (14) richtig ist. Die Rechnung von Herzfeld basiert auf den Gleichungen (11) und (12), auf der *Annahme eines stationären Zustandes der Form*:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0 \tag{17}$$

und da diese Annahme zur Gleichung (14) führt, die mit ihr *unvereinbar* ist, so geht hieraus die *Unzulässigkeit der Grundannahme* hervor.

Eine *einwandfreie Herleitung* der Gleichung (15) läßt sich auf folgende Weise durchführen. Wir gehen mit Herzfeld von denselben Teilreaktionen aus:

$$Br_2 \underset{k_7}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} 2Br, \tag{18}$$

$$H_2 + Br \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} HBr + H, \tag{19}$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br. \tag{20}$$

Die Geschwindigkeitkoeffizienten k_6 und k_7 der *beiden inversen Reaktionen* (18) treten in dem Rechenergebnis (15) von Herzfeld *nur als Quotient* auf. Damit ist gesagt, daß während der ganzen Dauer der Reaktion zwischen den zweiatomigen und einatomigen Brommolekeln *chemisches Gleichgewicht* herrscht. Wir können daher einfach setzen:

$$y = \sqrt{K C_2}, \tag{21}$$

wo K die *Gleichgewichtskonstante* der Reaktion (18) bedeutet.

Während bei Herzfeld die Gleichung (21) *Rechenergebnis* ist, ist sie bei uns *Postulat.*

Mit der Annahme von (21) verschwinden die beiden inversen Reaktionen des Gleichgewichts (18) aus der Reihe der geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge und die simultanen Differentialgleichungen lauten einfach:

$$\frac{d C_3}{d t} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x, \tag{22}$$

$$\frac{d x}{d t} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x, \tag{23}$$

$$\frac{d y}{d t} = - k_1 C_1 y + k_2 C_2 x + k_3 C_3 x. \tag{24}$$

Die Addition von (23) und (24) ergibt:

$$\frac{d x}{d t} + \frac{d y}{d t} = 0. \tag{25}$$

Es liegt also auch hier ein *stationärer Zustand* vor, der aber nicht durch (17), sondern durch (25) bzw. (16) definiert ist. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß die *Wasserstoffatome* mit der Zeit in dem Maße *zunehmen*, als die *Bromatome abnehmen*. Letztere Abnahme folgt aus (21) durch Differentiation:

$$\frac{- d y}{d t} = - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{C_2}} \cdot \frac{d C_2}{d t}$$

und, weil nach der Bruttogleichung:

$$\frac{- d C_2}{d t} = \frac{1}{2} \frac{d C_3}{d t},$$

so ergibt sich aus (21) und (25):

$$\frac{d x}{d t} = - \frac{d y}{d t} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{K}{C_2}} \cdot \frac{d C_3}{d t}. \tag{26}$$

Setzt man das x aus (23) in (22), unter Berücksichtigung von (21) und (26), so erhält man:

$$\frac{d C_3}{d t} = \frac{2 k_1 k_2 C_1 C_2 \sqrt{K C_2}}{k_2 C_2 \left(1 + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{K}{C_2}}\right) + k_3 C_3 \left(1 - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{K}{C_2}}\right)}. \tag{27}$$

Für den Wurzelausdruck im Nenner folgt aus (21):

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{K}{C_2}} = \frac{1}{4} \frac{y}{C_2} = \frac{1}{4} \frac{[\mathrm{Br}]}{[\mathrm{Br_2}]} \ll 1,$$

denn die Möglichkeit der Beschreibung des Bruttovorganges durch die Reaktionsgleichung $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$ beinhaltet die Kleinheit von [Br] gegenüber [Br_2]. Wir können daher

im Nenner von (27) die Wurzelausdrücke gegenüber 1 vernachlässigen und erhalten durch Division von Zähler und Nenner durch $k_2 C_2$:

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{2k_1 C_1 \sqrt{K C_2}}{1 + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{C_3}{C_2}}, \tag{28}$$

also die von Bodenstein und Lind gefundene Gleichung, identisch mit (15).

Ein der Gleichung (28) ganz analoges Zeitgesetz hat vor einiger Zeit Karl Wagner[1]) für die Reaktionen zwischen Jodion einerseits, Ferriion bzw. Ferricyanion andererseits gefunden. Wagner, der auf die Überlegungen und Rechnungen von Herzfeld verweist, nimmt zur Deutung des Zeitgesetzes einen hypothetischen Zwischenstoff an, „dessen Konzentration im Vergleich zu allen anderen Konzentrationen sehr klein ist, so daß die zeitliche Änderung gleich 0 gesetzt werden kann". Er übersieht somit, daß mit der Kleinheit einer Größe durchaus noch nicht die Kleinheit ihrer Ableitung gegeben ist. Tatsächlich läßt die von Wagner gegebene Gleichung am ersten Blick erkennen, daß die zeitliche Änderung der Zwischenstoffkonzentration eine sehr erhebliche ist, womit seine Rechnungen hinfällig werden.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

1) Karl Wagner, Ztschr. f. physik. Chem. **118**. S. 261. 1924.

(Eingegangen 27. Oktober 1926)

10. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen;*
von T. Engset

(Fortsetzung)

Wir werden versuchen, die Frage in betreff der Größe der Dämpfungskonstante β und des Amplitudenfaktors q_0 zu beleuchten. Den der Gleichung (7) zugrunde liegenden Ansatz $V = q(\beta^2 + k^2 \varepsilon_{mn}^2)$ schreiben wir in der Form:

$$(10)\quad \begin{cases} \beta^2 + (k\varepsilon_{mn})^2 = \beta^2 + \left(\frac{2\pi\varepsilon_{mn}}{h}\right)^2 \\ \qquad = \beta^2 + (2\pi\nu_{mn})^2 = \beta^2 + \omega_{mn}^2 = \frac{V}{q} = p\,, \end{cases}$$

wo p den spezifischen Spannungsabfall der verschobenen Ladung des Elektrons angibt. Wir können uns diese Spannung in der Weise entstanden denken, daß zwei gleich große Ladungsanhäufungen bzw. mit den Winkelgeschwindigkeiten ω_{mn} und $-\omega_{mn}$ um das Elektron parallel der Bahnebene rotieren. Die Größe p bezeichnet die elektrische Kraft pro Einheit des Ladungsüberschusses. Die Größe $\frac{1}{2}p^2 = \Phi$ kann als Angabe einer gewissen Energiegröße dienen. Diese Größe mit der Geschwindigkeit multipliziert, mit welcher sich die betreffende Ladungsanhäufung bewegt, nennen wir den Φ-Strom. Die zeitliche Änderung dieses Stromes, mit einem Proportionalitätsfaktor multipliziert, muß gleich einer Kraft sein. Diese Kraft muß während der Verschiebung der Ladung eine Arbeit leisten, und diese Arbeit wird sich als eine Vergrößerung der Quantität Φ äußern. Drücken wir dies in einer Gleichung aus, so kommt:

$$(11)\quad \frac{1}{c^2}\,\frac{d(\Phi w)}{dt}\,ds = d\Phi;$$

$1/c^2$ sei der Proportionalitätsfaktor, $w = \varrho\omega$ die Geschwindigkeit, ϱ der effektive Radius des strahlenden Elektrons und ds

die infinitesimale Strecke der Verschiebung. Die Indices m und n lassen wir vorläufig weg. Wir schreiben (11) in der Form:

$$\frac{1}{c^2} d(\Phi w) \frac{ds}{dt} = \frac{1}{c^2} d(\Phi w) w = \frac{1}{c^2} \{d\Phi \cdot w^2 + \Phi \tfrac{1}{2} d(w^2)\} = d\Phi;$$

$$2\frac{d\Phi}{\Phi} = \frac{d\left(\frac{w^2}{c^2}\right)}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)},$$

oder integriert:

$$2\lg\Phi = -\lg\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right) + 2\lg\Phi_0;$$

$$\Phi^2 = \frac{\Phi_0^2}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)}; \quad \Phi = \frac{\Phi_0}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/2}} = \tfrac{1}{2}p^2, \tag{12}$$

mit solcher Bestimmung der Integrationskonstante, daß $\Phi = \Phi_0 = \frac{1}{2}p_0^2$, wenn $w = 0$, wie es sein muß. Wir haben also:

$$p_0 = \sqrt{2}\,\sqrt{\Phi_0} = \sqrt{2}\,\sqrt{\Phi}\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4} = \sqrt{2}\,\frac{1}{\sqrt{2}}p\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4};$$

$$p = \frac{p_0}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4}}. \tag{13}$$

Setzen wir (13) in (10) ein, so kommt:

$$\frac{p_0}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4}} = \omega^2 + \beta^2. \tag{10'}$$

Wir machen hier die Annahme, daß der Dämpfungsfaktor β verschwindet, wenn w sich dem Werte 0 nähert, d. h. wenn die Frequenz ν sich dem Werte 0 nähert, nach der Vorschrift: Je kleiner die auszustrahlende Energie, desto langsamer die Ausstrahlung. In diesem Falle wird also $p_0 = \omega^2$, und wir nehmen an, daß diese Gleichung, jedenfalls annäherungsweise, auch dann besteht, wenn ν die in der Strahlung wahrnehmbare Größe besitzt. Dadurch erhalten wir:

$$\beta^2 = \omega^2\left(\frac{1}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4}} - 1\right); \quad \beta = \omega\left(\frac{1}{\left(1-\frac{w^2}{c^2}\right)^{1/4}} - 1\right)^{1/2}. \tag{14}$$

Wenn $\frac{w^2}{c^2}$ sehr klein ist, so daß $\left(\frac{w}{c}\right)^4$ und höhere Potenzen von w/c vernachlässigt werden können, so kann man

$$\beta = \omega\left(1 + \frac{1}{4}\frac{w^2}{c^2} - 1\right)^{1/2} = \omega\frac{1}{2}\frac{w}{c}$$

setzen. Dieser Ausdruck kann solchermaßen geschrieben werden:

$$(15)\quad \beta = \frac{\omega^2\varrho}{2c} = \frac{(2\pi\nu)^2\varrho}{2c} = \frac{(2\pi\nu)^2\varrho}{2c}\left(\frac{2e^2}{3\varrho c^2}\right)\frac{1}{\mu} = \frac{1}{2}\frac{8\pi^2}{3}\frac{e^2}{c\mu\lambda^2},$$

was gleich der Hälfte der wohlbekannten, auf Grund der Maxwell-Lorentzschen Theorie hergeleiteten Größe der Abklingungskonstante der elektromagnetischen Energieausstrahlung des harmonischen Oszillators übereinstimmt, indem $\mu = \frac{2e^2}{3\varrho c^2}$ für langsam bewegte Elektronen berechnet worden ist, λ die Wellenlänge, und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

In der Theorie des elektrischen Stromes pflegt man das Produkt der Selbstinduktion in das halbe Quadrat des Stromes als die elektrokinetische Energie zu bezeichnen. Auf unseren Strom elektromagnetisch gemessen, s/c, angewandt, würde dies

$$(16)\quad \frac{1}{2}\frac{c}{2\beta}\frac{s^2}{c^2} = \frac{c}{4\beta}\frac{q_i^2}{c^2}(k s_{mn})^2\left(1 + \frac{\beta^2}{(k s_{mn})^2}\right)^2 e^{-2\beta t}\sin^2(2\pi\nu_{mn}t)$$

geben. Die Dämpfungs- oder Abklingungskonstante dieser Energie, 2β, für langsame Schwingungen stimmt also mit der oben für die Energieausstrahlung der Maxwell-Lorentzschen Theorie überein, was dem Bohrschen Korrespondenzprinzipe entspricht. Mit den Werten von ω, w und ϱ:

$$\left(\omega = 2\pi\nu = 2\pi\frac{c}{\lambda},\quad w = \varrho\omega,\quad \varrho = \frac{2e^2}{3\mu c^2}\right)$$

in (14) eingesetzt erhalten wir:

$$(17)\quad \begin{cases} \beta = 2\pi\nu\left\{\dfrac{1}{\left(1 - \left(\frac{4\pi\nu e^2}{3\mu c^3}\right)^2\right)^{1/4}} - 1\right\}^{1/2} \\ \quad = \dfrac{2\pi c}{\lambda}\left\{\dfrac{1}{\left(1 - \left(\frac{4\pi e^2}{3\mu c^2\lambda}\right)^2\right)^{1/4}} - 1\right\}^{1/2}. \end{cases}$$

Im allgemeinen genügt die in (15) angeführte, näherungsweise berechnete Größe von β. Nur mit sehr großer Frequenz ν

(kleiner Wellenlänge λ) bedürfen wir der genaueren Berechnung (17).

Obgleich $\beta = \frac{4\pi^2 e^2}{3\mu c\lambda^2} = \frac{4\pi^2 e^2 \nu^2}{3\mu c^3}$ in dem hier betrachteten Strahlungsgebiete eine ziemlich große Zahl ist, so ist doch das entsprechende logarithmische Dekrement $\beta\tau = \frac{\beta}{\nu} = \frac{4\pi^2 e^2 \nu}{3\mu c^3}$ eine sehr kleine Größe, so daß selbst für die kurzwelligsten Spektrallinien der Lyman-Serie sehr viele kohärente Wellen nacheinander folgen, ehe die Amplitude der angegebenen Schwingungen auf die Hälfte herabgesetzt worden ist.

Das Abklingen findet also nicht instantan statt nach der hier vorgeführten Theorie, die in betreff der stabilen Bahnen und der Frequenzen mit den Quantenvorschriften übereinstimmt, obgleich sie auf Betrachtung oszillatorischer Vorgänge begründet ist. Die aus der Oszillationstheorie fließenden Resultate sind wie bekannt in Übereinstimmung mit den Interferenzerscheinungen.

Die nächste Frage betrifft die Größe des der Frequenz $\nu_{m,n}$ entsprechenden Ladungsüberschusses q_0.

Die Größe q kann auf zweierlei Weise betrachtet werden: Erstens als Überschuß der Ladung der einen Hälfte des Elektrons über die *ursprüngliche* im Gleichgewichtszustande sich auf dieser Hälfte befindlichen Ladung; zweitens als Überschuß der Ladung der einen Hälfte des Elektrons über die Ladung derselben Hälfte, welche die *augenblickliche* Ladung der anderen Hälfte in Gleichgewicht halten würde. Nach der ersteren Betrachtung bezeichnet q die Größe der *Überführung* der Ladung von der einen Seite auf die andere. Nach der letzteren ist q einfach gleich der Differenz zwischen den augenblicklichen Ladungen der beiden Hälften, und diese Differenz kann als Maß der elektrischen *Verschiebung* auf der Oberfläche des Elektrons aufgefaßt werden. Im ersten Falle bezeichnet $s = \frac{dq}{dt}$ die gesamte Ladungsmenge, die in der Zeiteinheit von der einen Hälfte über den Äquator in die andere Hälfte überführt wird, also einen gewissen Übergangsstrom; im zweiten Falle bezeichnet $s = \frac{dq}{dt}$ den gesamten, am Äquator herrschenden Verschiebungsstrom. Wenn wir die beiden Fälle unterscheiden

wollen, schreiben wir $s_u = \frac{dq_u}{dt}$ bzw. $s_v = \frac{dq_v}{dt}$, und wir haben $s_v = 2s_u$, weil definitionsmäßig $q_v = 2q_u$ ist.

Wir betrachten zunächst q als Verschiebung und schreiben q_{mn}, um die Verbindung mit ν_{mn} anzudeuten, indem wir den Index v weglassen. Die hier vorkommende größtmögliche Verschiebung können wir durch $q_{\infty 1} = \alpha e$ bezeichnen, wo α einen Proportionalitätsfaktor und $-e$ die Ladung des Elektrons angibt. Die Weglassung des negativen Vorzeichens im Produkte αe ist belanglos, weil es sich um eine Amplitude einer sinusförmigen Schwingung handelt. Wir können auch

$$q_{\infty 1} = \alpha e \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)^{1/2}$$

schreiben, und in Analogie hiermit

$$q_{mn} = \alpha e \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)^{1/2}$$

setzen, indem wir annehmen mögen, daß

$$\int_0^{q_{mn}} q_{mn}\, dq_{mn} = \frac{1}{2} q_{mn}^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 e^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

in derselben Weise von m und n abhängen, wie die Energie ε_{mn} (abgesehen vom Faktor vor der Parenthese).

Nach der vorher angeführten Bedeutung kann q niemals größer als e sein, indem $q = e$ dem Falle entspricht, daß die ganze Ladung sich auf der einen Hälfte der Oberfläche des Elektrons befindet. Ob dieser Fall in der Wirklichkeit eintreten kann, ist wegen unserer Unbekanntschaft mit der Konstitution des Elektrons eine schwierige Frage. Da doch q_∞ erfahrungsmäßig in der Strahlung der Wasserstoffelektronen einen extremen Fall bezeichnet, wollen wir unter Vorbehalt möglicherweise nötiger Berichtigung $q_{\infty 1} = e$, d. h. $\alpha = 1$ setzen. Hierdurch bekommen wir nach dem obigen Ansatze:

$$q_{mn} = e \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)^{1/2} = q_0 . \tag{18}$$

Führen wir (18) und (15) in (16) ein, so bekommen wir als einen annähernden Ausdruck der elektrokinetischen Energie des genannten Verschiebungsstromes im Elektron:

$$\varepsilon_{k\,m\,n} = \frac{1}{2}\,\frac{c}{2\beta}\,\frac{s_v^2}{c^2}$$

$$= \frac{3}{4}\,\mu c^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)\left(1 + \left(\frac{2\pi e^2}{3\mu c^2 \lambda}\right)^2\right) e^{-\frac{[8\pi^2 e^2}{3c\mu\lambda^3}\,t} \sin^2(2\pi\nu_{m\,n}\,t).$$

Setzen wir hier $t = \frac{1}{4\nu_{m\,n}} = \frac{\lambda}{4c}$, $n = 1$, $m = \infty$, so können wir näherungsweise

$$\varepsilon_{k\,\infty\,1} = \frac{3}{4}\,\mu c^2 \tag{19}$$

schreiben. Hier ist $\mu = \frac{2e^2}{3\varrho c^2}$ gerechnet. Setzen wir indessen $\mu_0 = \frac{1}{2}\,\frac{e^2}{\varrho c^2}$, gleich der elektrischen Energie des Elektrons durch c^2 geteilt, also $\frac{3}{2}\mu = 2\mu_0$, $\mu = \frac{4}{3}\mu_0$, so bekommen wir für $m = \infty$, $n = 1$:

$$\varepsilon_k = \mu_0 c^2. \tag{20}$$

Die elektrokinetische Energie des größtmöglichen Oszillations-Verschiebungsstromes ist alo gleich der im Felde eines Elektrons mit der Masse μ_0 enthaltene Energie $\mu_0 c^2$.

Messen wir elektrostatisch, so erhalten wir für $m = \infty$, $n = 1$:

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2}\,\frac{1}{2c\beta}\,s_v^2 = \frac{3}{4}\,\mu c^2 = \mu_0 c^2, \tag{20'}$$

also denselben Ausdruck wie nach der elektromagnetischen Angabe, wie es sein muß, indem die elektromagnetische Selbstinduktion $L_m = \frac{c}{2\beta}$ und die „elektrostatische" Selbstinduktion $L_e = \frac{1}{2c\beta}$ gesetzt worden ist, um der bekannten Forderung $L_m/L_e = c^2$ zu genügen.

Wir stellen uns vor, daß $\mu_0 = \frac{e}{2\varrho c^2}$ die wahre Masse des langsam bewegten Elektrons darstellt und schreiben fortan μ statt μ_0.

Die ganze Feldenergie des in der Ferne ruhenden Elektrons ist also mit Erreichung der Endbahn in elektrokinetische Verschiebungsstrom-Energie verwandelt worden, was ja einen der innersten Bahn entsprechenden extremen Fall von Verwandlung ohne Arbeitsaufwand bezeichnet. Die der trans-

latorischen Bewegung des Elektrons entgegen gehende Ladungsverschiebung ist also im Zeitpunkte $t = \frac{1}{4\nu_{\infty_1}}$ so groß, daß das Elektron als Ganzes wie momentan ruhend betrachtet werden kann.

Von der Energie $\mu c^2 = \frac{e^2}{2\varrho}$ wird das Elektron, nachdem es direkt von der Bahn $m = \infty$ auf der Bahn $n = 1$ angelangt ist, einen Energiebetrag $h\nu_{\infty 1} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2}$ ausstrahlen. Der Rest, $\mu c^2\left(1 - \frac{2\pi^2 e^4}{h^2 c^2}\right)$ bleibt im Elektron bestehen. —

Im *Comptoneffekt* begegnen wir die Größe μc^2 in dem wohlbekannten Ausdrucke

$$\nu_s = \frac{\nu}{1 + 2\frac{h\nu}{\mu c^2}\sin^2\frac{\theta}{2}},$$

wo ν_s die Frequenz der gestreuten Strahlung, ν die Frequenz der einfallenden Strahlung und θ den Winkel zwischen diesen Strahlungen angibt. Obgleich kein Comptoneffekt bei Röntgenbestrahlung von Wasserstoffatomen, soweit mir bekannt, gefunden worden ist, so wollen wir doch unsere Wasserstoffelektronen näher betrachten, um möglicherweise kennen zu lernen, wie weit die Eigenschaften, die wir ihnen beigelegt haben, mit den Tatsachen des Comptoneffekts vereinbar sind.

Bisher haben wir in unseren Darlegungen vornehmlich die *Energie* angezogen. Von dem *Impulse* war noch niemals direkt die Rede. Der Impuls der Wellenstrahlung oder die elektromagnetische Bewegungsgröße ist eine aus dem Poyntingschen Vektor abgeleitete, seit vielen Jahren bekannte und wohldefinierte Größe.

Denken wir uns ein Elektron, im Zentrum eines homogenen, endlichen oder unendlichen Kugelraumes ruhend, mit seiner früher betrachteten beweglichen Ladung, und diese Ladung in solche oszillatorischen, in bezug auf einen Meridiankreis des Elektrons *symmetrischen* Strömungen versetzt, die den vorstehenden Schwingungsformeln zugrunde liegen, so wird das ganze Impuls-Raumintegral der vom Elektron ausgehenden Strahlung *Null*. Wenn dagegen, aus irgendeinem Grunde, die Symmetrie der Oszillationen gestört wird, z. B. dadurch.

daß die Strömung auf der einen Seite des Meridiankreises mehr gehemmt wird wie auf der andern Seite, oder dadurch, daß die Strahlungs-Impulselemente auf der einen Seite mehr in translatorische Bewegungs-Impulselemente verwandelt werden wie auf der andern Seite, dann wird das resultierende Impuls-Raumintegral der Strahlung im allgemeinen von Null verschieden und wird sich vorherrschend in einer bestimmten Richtung geltend machen.

Wir nehmen einen Wasserstoffkern, halten ihn durch eine gewisse Bindung fest und geben ihm als Begleiter ein bewegliches Elektron, welches in einer bestimmten Richtung bewegt oder entfernt werden kann. Wir lassen auf dieses System eine Röntgenstrahlung der Frequenz ν fallen. Diese Strahlung wird die Lagerung des Elektrons in Oszillationen versetzen und auch dem Elektron wegen des Strahlungsdruckes einen Impuls in der genannten Richtung mitteilen, wenn der Winkel zwischen dieser Richtung und der Richtung des betreffenden Röntgenstrahles kleiner als $\pi/2$ ist. In diesem Falle wird, wegen der akzellerierenden Bewegung des Elektrons, die Symmetrie des vom Elektron herrührenden elektromagnetischen Impulselemente gestört, der resultierende, von Null verschiedene Ausstrahlungsimpuls wird einen Rückstoß zu dem Röntgenstrahlungsdruckimpulse geometrisch addieren, und die vom Elektron aufgenommene Röntgenstrahlungsenergie, die nicht in translatorische Bewegungsenergie verwandelt wird, muß das Elektron als Strahlungsenergie verlassen. In ganz derselben Weise wie vorher angegeben, können wir die Strahlungsfrequenz dieser Energie berechnen. Nennen wir diese Energie ε_s, so haben wir gemäß Gleichung (9) $h\nu_s = \varepsilon_s$. Entsprechend gilt für die Energie der Röntgenstrahlung: $\varepsilon_r = h\nu$.

Bezeichnen wir mit v die durch die Röntgenbestrahlung erworbene Geschwindigkeit des Elektrons in bezug auf ein mit dem Elektron in seiner ursprünglichen Bewegung konstant geradlinig, mitbewegtes Koordinationssystem, so folgt aus dem Energiesatze:

$$h\nu = h\nu_s + \mu_0 c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right),$$

indem die kinetische Energie des Elektrons relativistisch ge-

rechnet wird, und die ursprüngliche Geschwindigkeit desselben so klein im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit c angenommen ist, daß ν und ν_s im genannten bewegten System und in einem mit uns ruhenden System bzw. nicht merklich verschieden erscheinen.

Wird im bewegten System der Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und dem erwähnten resultierenden Strahlungsimpulse des Elektrons wie oben durch θ und der Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Geschwindigkeit v durch θ_1 angegeben, so fordert der Wellenimpuls- und Bewegungsimpulssatz, der natürlich auch hier als gültig vorausgesetzt wird, indem der Ausstrahlung des Elektrons eine bestimmte Richtung maximaler Energieabgabe zugeschrieben werden muß:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu_s}{c}\cos\theta + \frac{\mu_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cos\theta_1,$$

$$\theta = \frac{h\nu_s}{c}\sin\theta + \frac{\mu_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\sin\theta_1,$$

wobei wir die Impulse der Röntgenstrahlen und der vom Elektron ausgehenden Wellenstrahlen, wie sie vom Poyntingschen Vektor abgeleitet und mittels der Frequenzen ausgedrückt werden können, mit $\frac{h\nu}{c}$ und $\frac{h\nu_s}{c}$ bezeichnet haben, wobei dieser Benennungen eine wellentheoretische Bedeutung beigelegt wird.

Wir rechnen also hier nicht mit dem Dopplereffekt.

Die obigen drei Gleichungen, die in der Theorie des Comptoneffektes von *Compton* und *Debye* auf Grundlage der Strahlungsquantenhypothese aufgestellt worden sind, können, wie man sieht, dank unserer Gleichung (7) der Oszillationstheorie einverleibt werden. Das rechnerische Resultat wird natürlich dasselbe in beiden Theorien, nämlich wie schon erwähnt:

$$\nu_s = \frac{\nu}{1 + 2\frac{h\nu}{\mu_0 c^2}\sin^2\frac{\theta}{2}},$$

woraus folgt:

$$\lambda_s = \lambda + 2\frac{h}{\mu_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

d. h. die Wellenlänge des abgebeugten Strahles ist um den von der Wellenlänge λ unabhängigen Betrag $2\frac{h}{\mu_0 c}\sin^2\frac{\theta}{2}$ vergrößert. Könnten wir die beschriebenen Bewegungsverhältnisse verwirklichen, so würden, wenn wir die Wahrheit getroffen haben, auch die Wasserstoffelektronen in einem gewissen Zustandsgebiete der Wasserstoffatome einen Comptoneffekt aufweisen. Können diese Verhältnisse aus irgendeinem Grunde nicht beim Wasserstoff zustande kommen, so ist es doch erlaubt anzunehmen, daß Ereignisse der beschriebenen Natur bei andern Stoffen vorkommen können. Die grundsätzlichen Eigenschaften sind wahrscheinlicherweise dieselben bei allen Elektronen.

Nach unserer Betrachtung des Comptoneffektes ist die *Richtung*, in welcher das Elektron von der Röntgenstrahlung bewegt oder entfernt werden kann, maßgebend für die Änderung der Frequenz. In Übereinstimmung hiermit scheint es natürlich ν_s und λ_s als Funktion von θ_1 anzugeben. Wir erhalten durch Elimination von θ und v aus den genannten Energie- und Impulsgleichungen:

(21a)
$$\left\{\begin{aligned} \nu_s &= \frac{\nu\left(1+\left(\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}+\frac{h^2\nu^2}{\mu_0^2 c^4}\right)\sin^2\theta_1\right)}{\left(1+\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}+\frac{h^2\nu^2}{\mu_0^2 c^4}\sin^2\theta_1\right)} \\ &= \nu - \frac{\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}\cos^2\theta_1}{\left(1+\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}+\frac{h^2\nu^2}{\mu_0^2 c^4}\sin^2\theta_1\right)}; \end{aligned}\right.$$

(21b)
$$\left\{\begin{aligned} \lambda_s &= \frac{\lambda\left(\lambda^2+\frac{2h\lambda}{\mu_0 c}+\frac{h^2}{\mu^2 c^2}\sin^2\theta_1\right)}{\left(\lambda^2+\left(\frac{2h\lambda}{\mu_0 c}+\frac{h^2}{\mu_0^2 c^2}\right)\sin^2\theta_1\right)} \\ &= \lambda + \frac{\frac{2h}{\mu_0 c}\cos^2\theta_1}{\left(1+\left(\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}+\frac{h^2\nu^2}{\mu_0^2 c^4}\right)\sin^2\theta_1\right)}; \end{aligned}\right.$$

(21c) $\lambda_s = \lambda$ für $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$, $\lambda_s = \lambda + \frac{2h}{\mu_0 c}$ für $\theta_1 = 0$,

d. h. die Wellenlänge wird ungeändert, wenn die Röntgenstrahlung dem Elektron keine translatorische Bewegungsenergie

mitteilen kann, die Wellenlängenänderung wird am größten, wenn das Elektron in der Richtung der Bestrahlung bewegt werden kann.

Die in der hier vorgeführten Theorie berechnete Frequenz ν_s beruht eigentlich auf der Vorstellung, daß die Ladungsoszillationen des Elektrons erst einsetzen, nachdem die Geschwindigkeit v gewonnen ist. Es dürfte vielleicht nicht ohne Interesse sein, die Dämpfung β_s und das logarithmische Dekrement β_s/ν_s dieser Oszillationen für $\theta_1 = 0$ nach (17) anzugeben. Wir bekommen:

$$\beta_s = 2\pi \frac{\nu}{\left(1+\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}\right)} \left\{ \frac{1}{\left(1-\left(\frac{4\pi\nu e^2}{3\mu_0 c^3\left(1+\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}\right)}\right)^2\right)^{1/4}} - 1 \right\}^{1/2},$$

$$\frac{\beta_s}{\nu_s} = 2\pi \left\{ \frac{1}{\left(1-\left(\frac{4\pi\nu e^2}{3\mu_0 c^3\left(1+\frac{2h\nu}{\mu_0 c^2}\right)}\right)^2\right)^{1/4}} - 1 \right\}^{1/2}.$$

Mit Bestrahlungsfrequenzen der Größe $\nu = \frac{\mu_0 c^2}{h}$ erhalten wir:

$$(22)\quad \frac{\beta_s}{\nu_s} = 2\pi \left\{ \frac{1}{\left(1-\left(\frac{4\pi e^2}{9hc}\right)^2\right)^{1/4}} - 1 \right\}^{1/2} = 2\pi \cdot 0{,}00081 = 0{,}0051,$$

wenn $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ und $c = 3 \cdot 10^{10}$ in die Rechnung eingeführt werden. Das logarithmische Dekrement der gestreuten Strahlung selbst nach Einwirkung dieser überaus hohen Frequenz

$$\nu = \frac{\mu_0 c^2}{h} = \frac{0{,}899}{10^{27}} \cdot 3^2 \cdot 10^{20} \cdot \frac{10^{27}}{6{,}55} = 1{,}235 \cdot 10^{20}$$

ist nach dieser Berechnung eine ziemlich kleine Zahl, so daß viele kohärente Wellen der Frequenz ν_s nach einander folgen, ehe die Amplitute auf die Hälfte herabgesetzt wird. Kommen solche oder noch härtere Strahlen vor? Das kann uns nur die Erfahrung lehren. Gibt es im bejahenden Falle eine Grenze? Die Gleichung (17) besagt, daß das logarithmische Dekrement β/ν dem Unendlichen zustrebt, wenn ν sich dem Werte $\frac{3\mu_0 c^3}{4\pi e^2}$ nähert, d. h. wenn $\nu \to 2{,}5468 \cdot 10^{23}$. Für

$\nu > \frac{3\mu_0 c^3}{4\pi e^2}$ wird β immaginär. Die Rechnung zeigt also in $\nu = \frac{3\mu_0 c^3}{4\pi e^2}$ eine absolute Grenzfrequenz an. In der Nähe von dieser Grenze kann man nicht mehr von Schwingungen im gewöhnlichen Sinne reden. Schon nach der halben „Wellenlänge" ist die Schwingung ganz erlöscht. Hier haben wir also vor uns ein wahrhaftes *Quantengeschoß*.

Ich werde mir erlauben, diese Darstellung mit einer Zusammenfassung nebst einigen ergänzenden Erläuterungen in kurzem abzuschließen.

Oslo, 8. Oktober 1926.

(Eingegangen 21. Oktober 1926)

11. *Eine Ergänzung zur Theorie des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes; von Eberhard Spenke*

F. Kiebitz[1]) hat die Differentialgleichung für die Richtung des elektrischen Feldes im allgemeinen Fall des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes aus den Maxwellschen Feldgleichungen hergeleitet. Für den Fall der leitenden Kugel hat er diese Differentialgleichung streng gelöst und gefunden, daß die Feldrichtung durch Kreise dargestellt wird mit dem Mittelpunkt auf der Symmetrieachse, die die Kugel senkrecht schneiden. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß die kreisförmige Gestalt der Feldlinien nicht auf den Fall der leitenden Kugel beschränkt ist, sondern daß dieses Resultat ganz allgemein für alle rotationssymmetrischen Leiter gilt. Für die Anwendung der Theorie ist dieser Umstand insofern von Bedeutung als er den Verlauf der Feldlinien für jeden beliebigen Einzelfall zu konstruieren erlaubt und damit auch den Verlauf ihrer senkrechten Trajektorien, der Strahlen.

Die folgende Berechnung habe ich auf Anregung von Hrn. Prof. Kiebitz durchgeführt; sie verläuft vollkommen analog zu der Rechnung, die Kiebitz in seiner oben erwähnten Arbeit unter Nr. 4 „Die leitende Kugel" durchgeführt hat. Ich bezeichne die hier gewonnenen Gleichungen mit derselben (nur mit einem Stern versehenen) Nummer, die die entsprechenden Gleichungen bei Kiebitz tragen.

An die Stelle des Kreises

$$x^2 + y^2 + 2yR = 0$$

tritt die allgemeinste zur Y-Achse symmetrische Kurve

$$x^2 = f(y);$$

denn der Achsenschnitt eines zur Y-Achse rotationssymmetrischen Körpers ist zu dieser Achse spiegelsymmetrisch.

1) F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 80. S. 728. 1926.

Die Feldrichtung muß auf dem Leiter senkrecht stehen; wenn also β der Winkel zwischen Feldrichtung und X-Achse ist, γ der zwischen Leitertangente und X-Achse (vgl. Fig. 1), dann gilt

$$\beta = \frac{\pi}{2} + \gamma .$$

Aus

$$x^2 = f(y)$$

folgt nun aber

$$2x\,dx = f'(y)\,dy ,$$

mithin

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\gamma = -\cot\beta = \frac{2x}{f'(y)} .$$

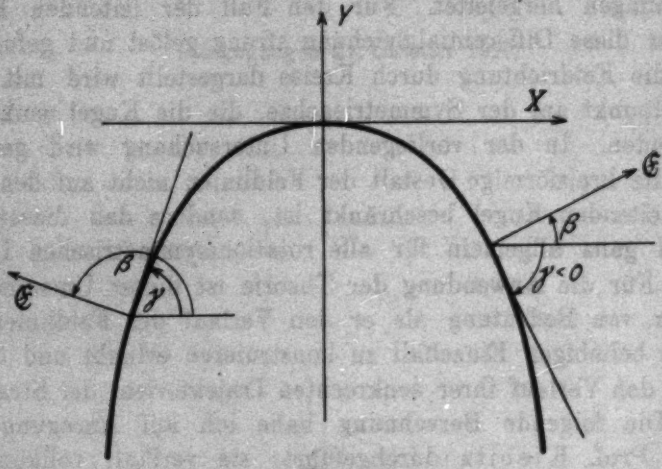


Fig. 1

Das Gleichungspaar (12) der oben erwähnten Arbeit lautet also in verallgemeinerter Form

$$(12^*) \qquad x^2 = f(y) \qquad \operatorname{tg}\beta = -\frac{f'(y)}{2x} .$$

Dazu treten die von Kiebitz angegebenen allgemein gültigen Beziehungen zwischen Feldrichtung, Koordinaten und zwei Parametern p und q:

$$(8) \qquad x^2 + y^2 = p^2 + 2qy - q^2 \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{x}{q-y} .$$

Aus diesen 4 Gleichungen sind x, y und β zu eliminieren. Es ergibt sich dann diejenige Abhängigkeit der beiden Parameter p und q voneinander, die dem Kurvenverlauf (12*) Rechnung trägt.

Aus (12*, 2) und (8, 2) folgt:

$$\operatorname{tg}\beta = -\frac{f'(y)}{2x} = \frac{x}{q-y}$$

oder

$$-f'(y)(q-y) = 2x^2 = 2f(y) \text{ nach } (12^*, 1)$$

mithin

$$q = y - 2\frac{f(y)}{f'(y)} = F(y).$$

Indem wir mit $H(q)$ die zu $F(y)$ inverse Funktion einführen — über ihre Existenz wird weiter unten gesprochen werden — haben wir

$$y = H(q).$$

(12*, 1) sowie die letzte Gleichung werden in (8, 1) eingesetzt, womit dann die allgemeine Abhängigkeit zwischen p und q gewonnen worden ist:

$$f\big(H(q)\big) + H^2(q) = p^2 + 2qH(q) - q^2$$

mithin

(13*) $$f\big(H(q)\big) + [H(q) - q]^2 = p^2.$$

Setzen wir nun für p und q die aus den Kiebitzschen Gleichungen (7') und (7'') folgenden Ausdrücke:

$$p = \frac{x}{\sin\beta} \qquad q = y + x\cot\beta$$

ein, so erhalten wir eine Gleichung, die uns die funktionale Abhängigkeit der Feldrichtung β vom Orte (x, y) angibt:

(14*) $$f\big(H(y+x\cot\beta)\big) + [H(y+x\cot\beta) - (y+x\cot\beta)]^2 = \frac{x^2}{\sin^2\beta}.$$

Die Differentialgleichung der Feldlinien als Integralkurven dieses Richtungsfeldes findet man, indem man die Richtung β mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\beta$$

eliminiert:

$$q = y + x\cot\beta = y + xx' \qquad p^2 = \frac{x^2}{\sin^2\beta} = x^2(1+x'^2)$$

$$f\big(H(y+xx')\big) + [H(y+xx') - (y+xx')]^2 = x^2(1+x'^2).$$

Ein Integral dieser Differentialgleichung sind Kreise mit dem Mittelpunkt auf der Y-Achse:

(I) $$x^2 + (y-a)^2 = R^2 = R^2(a).$$

Es ist nämlich hierbei erstens:

$$2x\,dx + 2(y-a)\,dy = 0$$

$$x' = -\frac{y-a}{x}$$

$$x\,x' + y = a = q,$$

zweitens:

$$x^2(1+x'^2) = x^2\left(1+\left(\frac{y-a}{x}\right)^2\right) = x^2 + (y-a)^2 = R^2 = p^2,$$

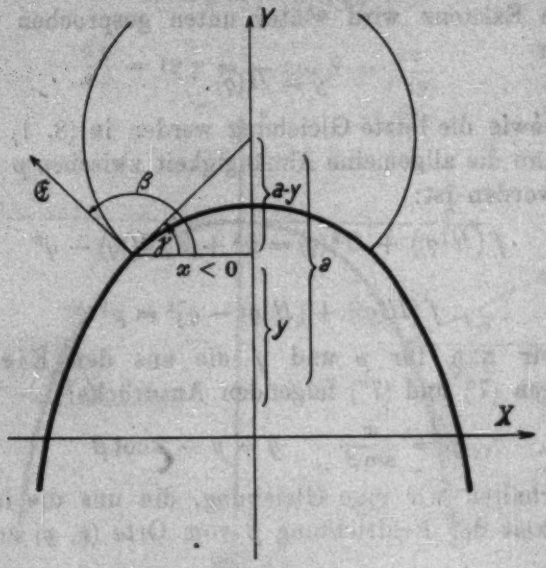


Fig. 2

so daß beim Einsetzen dieser Ausdrücke in die Differentialgleichung sich ergibt:

(II) $$f(H(a)) + [H(a) - a]^2 = R^2$$

Die Differentialgleichung wird also durch die Kreisschar (I) erfüllt, sobald man die Funktion $R^2(a)$ durch (II) bestimmt.

Die Kreise stehen auf dem Leiter senkrecht, wie sich aus Gleichung (8, 2) ergibt, wenn man dort q durch a ersetzt:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{x}{a-y}.$$

Aus der Fig. 2, die einen Kreis der Lösungsschar mit dem Leiter darstellt, folgt

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{a-y}{-x}.$$

Also

$$\cot(\beta-\gamma)=\frac{1-\frac{x}{a-y}\cdot\frac{a-y}{x}}{\frac{x}{a-y}+\frac{a-y}{x}}=0$$

$$\beta-\gamma=\frac{\pi}{2}.$$

Es ist also die eingangs geforderte Winkelbeziehung erfüllt; damit ist gezeigt, daß ein Integral der Differentialgleichung für die Feldlinien die den Leiter orthogonal durchsetzenden Kreise sind.

Die übrigen Integralkurvenscharen können nicht auf dem Leiter orthogonal aufsetzen, ohne mit den Kreisen vollständig

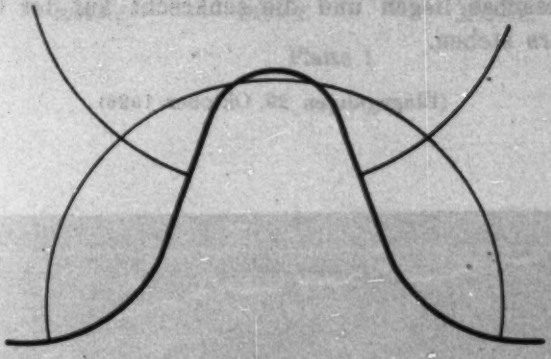


Fig. 3

identisch zu sein. Sie haben also keine physikalische Bedeutung, da die Feldrichtung auf einem vollkommenen Leiter nur senkrecht sein kann.

Es bleibt nun noch die Frage, ob eine zu $F(y)$ inverse Funktion $H(q)$ existiert. Bedingung dafür ist, daß $F(y)$ monoton ist. Das braucht nun durchaus nicht immer der Fall zu sein, wohl aber wird sich in allen physikalisch bedeutsamen Fällen eine solche Intervalleinteilung angeben lassen, daß in den einzelnen Intervallen $F(y)$ monoton ist. Dann kann für jedes Intervall bewiesen werden, daß die Feldlinien Kreise sind und damit ist der Beweis dann auch für den ganzen Leiter geführt.

In der Berechnung von Kiebitz war der Ansatz auf das Gebiet der Strahlung durch Gleichsetzung des Betrages der

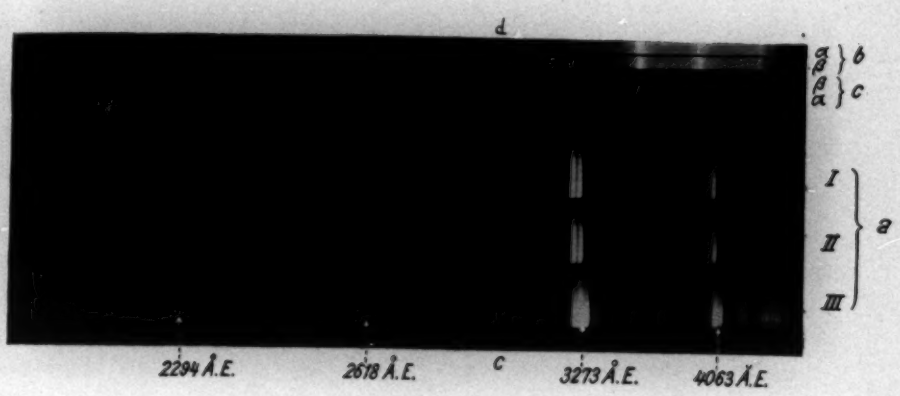
elektrischen und magnetischen Feldstärke beschränkt worden. Sobald sich nun aber zwei Feldlinien schneiden (vgl. Fig. 3), können stehende Schwingungen eintreten, die in der Theorie von Kiebitz ausgeschlossen werden. Darum bedürfen alle Fälle, in denen ein Schneiden der Feldlinien zustande kommt, einer besonderen Behandlung. Solche Fälle treten ein, wenn der Leiter konkav nach außen gekrümmt ist (vgl. Fig. 3) oder falls der Punkt, von dem eine Welle ausgeht, nicht auf dem Leiter liegt.

Ergebnis

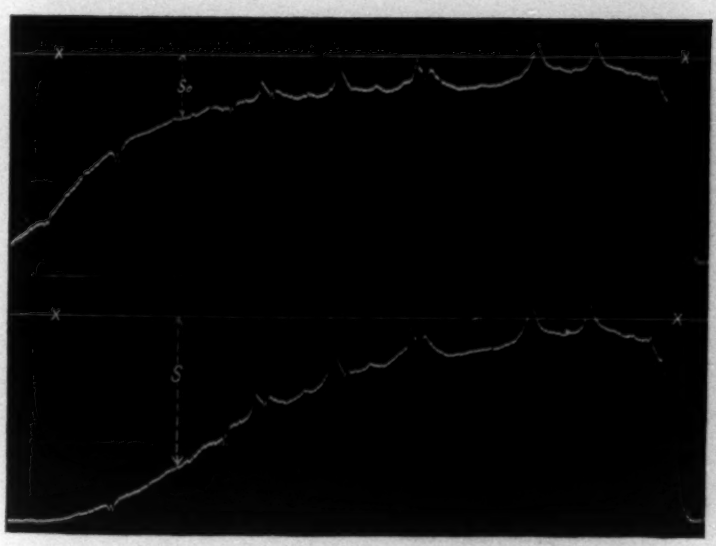
In jedem verlustfreien rotationssymmetrischen Strahlungsfeld sind die Feldlinien Kreise, deren Mittelpunkte in der Symmetrieachse liegen und die senkrecht auf der Oberfläche des Leiters stehen.

(Eingegangen 29. Oktober 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

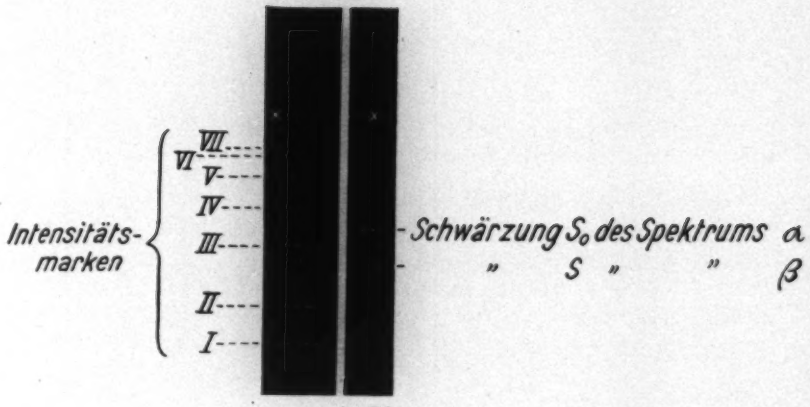


Platte 1

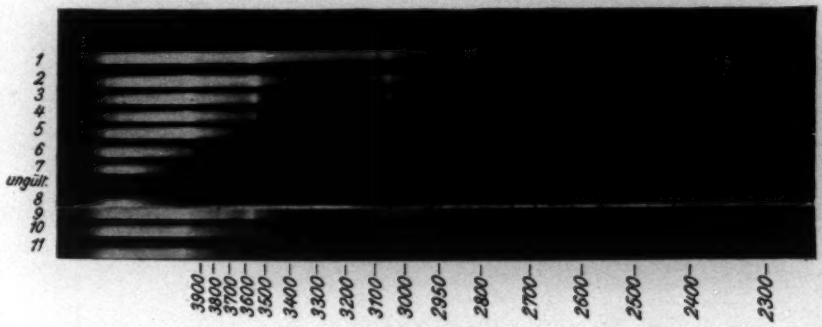


zunehmende Wellenlänge →

Platte 2



Platte 3



Platte 4

An die Abonnenten der „Annalen der Physik"

Der Zustrom an Manuskripten, deren Aufnahme im Interesse der „Annalen der Physik" liegt, ist in der letzten Zeit so groß geworden, daß mit dem begrenzten Bandumfang nicht mehr auszukommen ist. Es macht sich daher die Veröffentlichung eines Ergänzungsheftes, das die Bezeichnung 1926 Nr. 25 erhalten soll und sich in der Paginierung an die von Nr. 24 anschließen wird, notwendig. Der Preis für das 298 Seiten und 3 Tafeln umfassende Heft beträgt Rm. 8.—, die Ausgabe desselben erfolgt nach Weihnachten.

Diesem Hefte werden auch Titel und Inhalt für Band 81, sowie das Jahresregister für 1926 beigegeben.

Da der Zugang an Manuskripten aber auch im neuen Jahre nicht nachlassen dürfte und Verlag und Redaktion bestrebt sein möchten, die Arbeiten so rasch als möglich zu veröffentlichen, so ist mit der Deutschen Physikalischen Gesellschaft vereinbart worden, daß der Umfang der Hefte vom neuen Jahre ab wesentlich vermehrt werden soll; der Bezugspreis erhöht sich dadurch von Rm. 20.— auf Rm. 28.— pro Band, während der Preis für den Druckbogen der gleiche bleibt wie bisher.

Die Zusendung des Ergänzungsheftes und des ersten Heftes von 1927 erfolgt in der üblichen Weise.

Redaktion: Verlag:

W. Wien M. Planck Johann Ambrosius Barth

Dezember 1926

Poggendorff

geb. 29. Dezember 1796
gest. 24. Januar 1877

1927 № 2

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Ponderomotorische Wirkungen des Schalles auf Luftresonatoren;* von *Günter Hippe*

(Gekürzte Dissertation)

(Hierzu Tafel III)

§ 1. Fragestellung

In Anlehnung an die qualitativen experimentellen Arbeiten über die ponderomotorischen Kräfte an akustischen Resonatoren von V. Dvorák[1]) und P. Lebedew[2]) hat E. Meyer[3]) im Jahre 1922, auf Anregung von Hrn. Professor Dr. Waetzmann im Breslauer Physikalischen Institute der Universität, eine eingehende quantitative Untersuchung über die fortbewegenden Kräfte gemacht, die auf Membranen als Resonatoren im Schallfelde wirken. Die Verwendung der Membran bot gegenüber dem Luftresonator wesentliche Vorteile. Erstens stellte sie ein einheitlicheres Schwingungsgebilde dar, dessen Amplitude und Phase experimentell mittels aufgeklebter Spiegelchen feststellbar war, ferner waren bei ihrer Verwendung die Reaktionskräfte ausgeschaltet, die an Hohlresonatoren mit einseitiger Öffnung auftreten.

Meyer gelang es, indem er die Membranen an einer empfindlichen Torsionswage gegenüber einem mit Wechselstrom betriebenen Telephon als Tonquelle anbrachte, die Kräfte bis unmittelbar an die Resonanzstelle der Membran zu verfolgen. Er erhielt Wechselwirkungskräfte, wie sie nach der Theorie von Bjerknes[4]) zwischen schwingenden Kugeln in einer inkompressiblen Flüssigkeit auftreten. Mit zunehmender Entfernung der Membran von der Schallquelle machte sich aber immer deutlicher eine abstoßende Kraft bemerkbar, die schon Lebedew gefunden und aus der wellenförmigen Ausbreitung

1) V. Dvorák, Wied. Ann. **3**. S. 328. 1878; Wien. Ber. **84**. Abt. 2, S. 702. 1882; Phys. Zeitschr. **2**. S. 490. 1900—01.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. **62**. S. 158. 1897.

3) E. Meyer, Ann. d. Phys. **4**. S. 71, 567. 1923.

4) V. Bjerknes, Vorles. über hydrodyn. Fernkräfte.

der Störungen wenigstens für elektromagnetische Resonatoren zu erklären versucht hatte.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die ponderomotorischen Wirkungen an Luftresonatoren mit Mundstücken zu beobachten, die einzelnen Kraftarten, so weit wie möglich, voneinander zu trennen und den quantitativen Verlauf der Wechselwirkungs- bzw. Fortführungskräfte zu verfolgen.

§ 2. Die auf den Luftresonator wirkende Gesamtkraft

Es war von vornherein vorauszusehen, daß bei Luftresonatoren mit einseitiger Öffnung, abgesehen von den Schellbachschen Kräften, neben den Wechselwirkungskräften die Reaktionskräfte eine ausschlaggebende Rolle spielen würden.[1])

Die erste Aufgabe bestand nun darin, an Resonatoren, bei denen alle diese Kraftarten auftraten, den typischen Verlauf der Gesamtkraft in Abhängigkeit von der Tonhöhe festzustellen und eventuell Mittel für eine Begünstigung bzw. Abschwächung einzelner Kraftarten zwecks Sonderung anzugeben.

Für diese Versuche wurde der bereits von Meyer[2]) zu seinen Experimenten mit Membranen benutzte Apparat in der Hauptsache unverändert verwendet. Ein mittels eines elektrischen Schwingungskreises mit Elektronenrohr und veränderlicher Kapazität betriebenes Telephon diente als Tonquelle. Durch Vergleich mit einem Stimmgabelsatze konnte die Tonhöhe beliebig und in hinreichend engen Intervallen eingestellt werden.

Eine auf der Telephonmembran angebrachte Martenssche Spiegelanordnung gestattete eine Konstanterhaltung der Membranamplitude bis auf etwa 2 Proz.

Als Luftresonatoren wurden zylindrische Aluminiumresonatoren mit nach außen sich verjüngenden Mundstücken (Fig. 6a) verwendet, die eine besonders günstige Ausbildung der Reaktionskräfte erwarten ließen. Die Resonatoren waren einem Dvorákschen Reaktionsrade entnommen. Ihre Eigentöne lagen in der Nähe von 500 Hertz. Dies bot den Vorteil, daß das als Schallquelle dienende Telephon in diesem Bereiche relativ laute und doch hinreichend obertonfreie Töne gab. Außerdem

1) E. Meyer, a. a. O., S. 567. § 1.
2) a. a. O., S. 568 u. f.

gestatteten die Messungen so am besten einen Vergleich mit den Resultaten, die Meyer an Membranen gleicher Resonanzlage erzielt hatte. Der Resonator wurde an dem Torsionsapparate so angebracht, daß seine Achse in die Verlängerung der Telephonachse fiel. Mit einer vom Spiegelchen der Torsionswage etwa 4,5 m entfernten Skala und einem Fernrohr wurden die Ablenkungswinkel des Torsionsgehänges und damit die am Resonator wirkenden Kräfte gemessen.

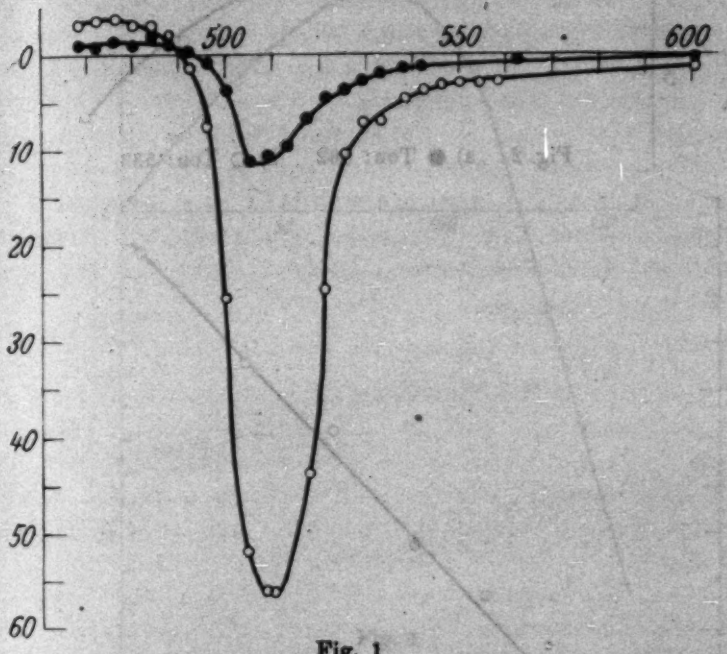


Fig. 1

Die Aufnahme der Kraftkurven machte wegen der geeigneten Größenordnung der Kräfte keine besonderen Schwierigkeiten. Die Dämpfung des Gehänges konnte so gewählt werden, daß es sich beim Ausschlage fast aperiodisch einstellte. Die Schwankungen, die der Torsionsapparat stets, auch ohne daß Kräfte auf ihn wirkten, ausführte, machten ein häufiges Nachprüfen der Ruhelage notwendig, doch waren sie im allgemeinen klein gegen die Ausschläge.

Fig. 1 gibt zwei Beispiele für den Verlauf der Kräfte in Abhängigkeit von der Tonhöhe, wie er immer wieder erhalten

wurde. Die beiden Kurven sind bei demselben Abstand von Telephon und Resonator (etwa 4,8 cm), aber bei verschiedenen Schallintensitäten aufgenommen. Oberhalb der Abszisse, die

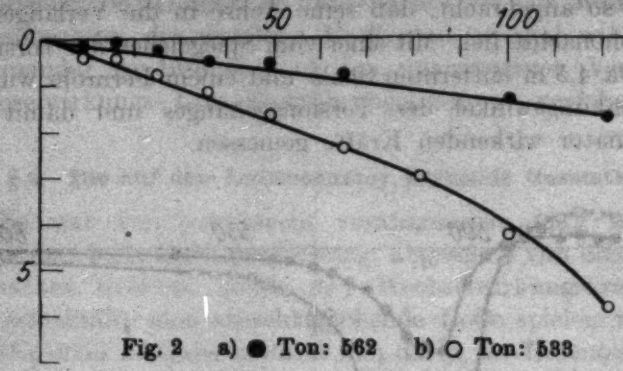


Fig. 2 a) ● Ton: 562 b) ○ Ton: 533

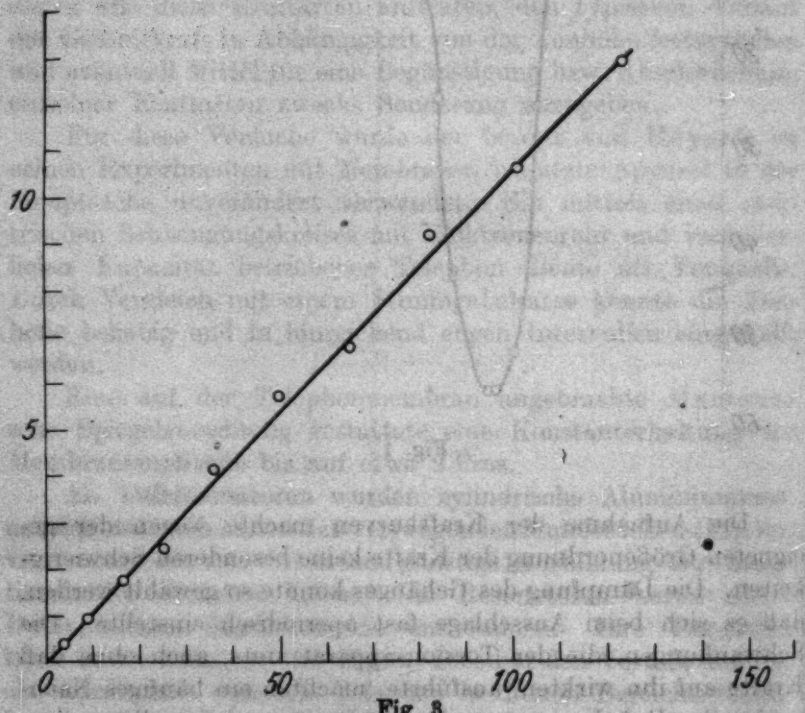


Fig 3

die Tonhöhe angibt, ist die Anziehung, unterhalb die Abstoßung aufgetragen. Bei allen auf diese Weise erhaltenen Kurven zeigte sich eine bedeutende Abstoßung in der Nähe der Resonanz,

die ganz ohne Zweifel im Einklang mit allen folgenden Ergebnissen den Reaktionskräften zuzuschreiben ist. Daneben bemerkt man aber unterhalb der Resonanz Anziehung und oberhalb noch in größerer Entfernung von der Resonanz Abstoßung. Es liegt die Vermutung nahe, daß dies Verhalten von etwa vorhandenen Wechselwirkungskräften herrührt. Bei diesen Versuchen zeigte sich ferner ein starkes Anwachsen der Reaktionskräfte mit der Schallintensität. (In Fig. 1 verhalten sich die

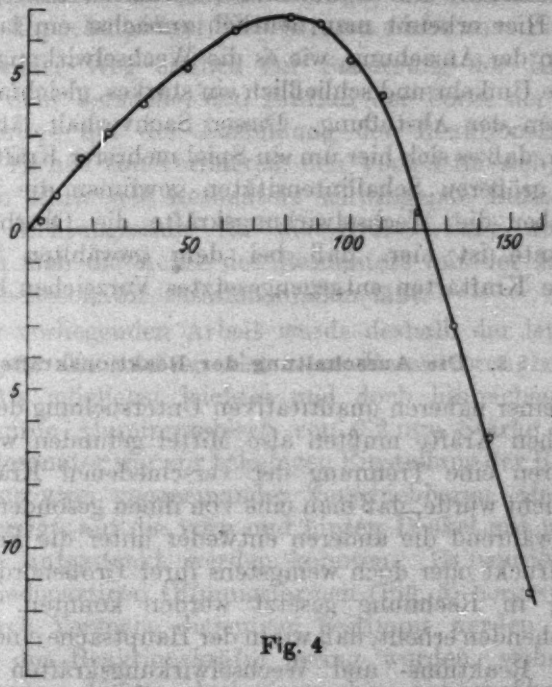


Fig. 4

Amplituden der Telephonmembran für die beiden Kurven etwa wie 5:6.) Deshalb wurde weiterhin die Abhängigkeit der Kräfte von der Schallintensität untersucht, indem für einen bestimmten Ton den Amplituden der Telephonmembran verschiedene Werte gegeben wurden.

Diese Abhängigkeit ist in Fig. 2, 3 und 4 für einige Beispiele wiedergegeben, und zwar

Fig. 2a u. b für die Töne 562 und 533, also oberhalb der Resonanz.

Fig. 3 für den Ton 468, also weit unterhalb der Resonanz.

Fig. 4 Für den Ton 480, also wenig unterhalb der Resonanz.

Die Kräfte sind hier als Funktionen der Quadrate der Telephonmembranamplituden, d. h. der Schallintensitäten, aufgetragen. Oberhalb der Resonanz Fig. 2a sieht man zunächst ein lineares Ansteigen der Kraft mit der Tonintensität wie bei der Wechselwirkung.[1]) Nur bei zunehmender Intensität erkennt man für den näher der Resonanzstelle gelegenen Ton 533 ein stärkeres Ansteigen der Kurve. Weit unterhalb der Resonanz, Fig. 3, bleibt der Anstieg der Anziehung proportional der Schallintensität. Das auffallendste Verhalten aber gibt Fig. 4 wieder. Hier erkennt man deutlich zunächst ein fast lineares Ansteigen der Anziehung, wie es die Wechselwirkung erfordert, dann eine Umkehr und schließlich ein starkes, gleichfalls lineares Anwachsen der Abstoßung. Dieser Sachverhalt läßt deutlich erkennen, daß es sich hier um ein Spiel mehrerer Kräfte handelt; bei den größeren Schallintensitäten gewinnen die Reaktionskräfte über die Wechselwirkungskräfte die Oberhand. Das Interessante ist hier, daß bei dem gewählten Tonpunkte 480 beide Kraftarten entgegengesetztes Vorzeichen haben.

§ 3. Die Ausschaltung der Reaktionskräfte

Bei einer näheren quantitativen Untersuchung der ponderomotorischen Kräfte mußten also Mittel gefunden werden, mit Hilfe deren eine Trennung der verschiedenen Kraftarten so weit erreicht würde, daß man eine von ihnen gesondert verfolgen konnte, während die anderen entweder unter die Fehlergrenze herabgedrückt oder doch wenigstens ihrer Größenordnung nach angebbar in Rechnung gesetzt werden konnten. Aus dem Vorhergehenden erhellt, daß wir in der Hauptsache eine Trennung zwischen Reaktions- und Wechselwirkungskräften versuchen müssen. Bei der experimentellen Ausführung wurde angestrebt, die Reaktionskräfte auszuschalten, so daß im wesentlichen Wechselwirkungskräfte übrigbleiben. Dazu boten sich verschiedene Wege dar.

Lebedew brachte zu diesem Zwecke seine Röhren, die ihm als Resonatoren dienten, so an, daß ihre Achse senkrecht zur Verbindungslinie: Schallquelle-Resonator stand. Dies ergibt bei voller Symmetrie zur Längsachse des Resonators eine vollkommene Ausschaltung der Reaktionskräfte, denn diese

1) a. a. O., S. 583.

stehen stets senkrecht zur Bewegungsrichtung des Resonators; aber Versuche mit Resonatoren tieferer Resonanzlage, wie sie bei dieser Arbeit aus obengenannten Gründen Verwendung fanden, ergaben zu kleine Kräfte bei dieser Stellung des Resonators; außerdem wurde die der Mündung gegenüberliegende Wand durch ihre akustische Spiegelwirkung leicht störend wirksam. Eine zweite Methode, bei der man einen auf beiden Seiten offenen Resonator benutzt, führt wegen der Ungleichheit des Schallfeldes an beiden Öffnungen und der relativ großen Dämpfung doppelmündiger Resonatoren nicht zum Ziele.

Ein dritter Weg endlich zur Sonderung der Kraftarten besteht in dem Versuche, den Einfluß der Form der Öffnung des Resonators auf die Ausbildung der Reaktionskräfte zu benutzen. Er hat von vornherein den Vorteil für sich, daß die gesamte im Halse des Resonators schwingende Luftmasse im günstigen Richtungssinne für die Kraftwirkung ausgenutzt wird, wenn man die Achse des Resonators mit der Richtung: Schallquelle-Resonator zusammenfallen läßt.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der letzte Weg eingeschlagen. Es mußten also neue Resonatoren hergestellt werden. Als möglichst leichtes und doch hinreichend festes Material wurde Aluminiumblech von 0,2 mm Stärke gewählt. Der erste Resonator war zur beliebigen Einstellung der Resonanztonhöhe aus zwei gegeneinander verschiebbaren Aluminiumröhren gefertigt, auf die vorn und hinten Deckel mit und ohne Mundstück aufgesteckt werden konnten. Es wurden solche mit verschiedenartigen Öffnungsformen (Fig. 5) hergestellt, damit so durch Versuche diejenigen bestimmt werden konnten, bei denen die Reaktionskräfte gering wurden, während die übrigbleibenden Kräfte doch immerhin gut meßbare Ausschläge hervorriefen.

Obwohl alle Teile möglichst genau ineinanderpassend gearbeitet waren, konnten mit diesem Resonator keine brauchbaren Kurven erzielt werden. Die Ausschläge des Torsionsapparates, der bei diesen Versuchen durch Einziehen eines 0,1 mm Silberdrahtes als Torsionsdraht auf die angesichts der immer vorkommenden Luftströmungen höchstmögliche Empfindlichkeit gebracht wurde, waren bei Einschaltung des Schallfeldes so klein, daß die fast immer vorhandenen Schwankungen der Ruhelage in dieselbe Größenordnung fielen. Erst als der

Resonator nach dem Zusammenschieben der beiden Hülsen einen luftdicht schließenden Überzug von Paraffin und Zamponlack erhalten hatte (Fig. 6d), gelang es Kurven zu erzielen, deren typische Form reproduzierbar war. Mit einem anderen etwas längeren Resonator kleinerer Eigenfrequenz (Fig. 6c), der von vornherein bis auf Boden und Deckel aus einem Stück gefertigt war, konnten die am ersten gewonnenen Resultate bestätigt werden. Ein empfindliches Kriterium zur Erprobung der erforderlichen Dichtigkeit der Resonatoren ist ihr leichtes Ansprechen beim Anblasen. (Ein winziges Loch im Mantel macht sie für Meßzwecke ungeeignet.)

Von den verschiedenartigen Öffnungen eigneten sich am besten die zylindrischen von etwa 6 mm Länge (auf den Resonatoren Fig. 6c und d sitzend). Bei der konisch sich nach außen erweiternden (Fig. 5d) und der ganz weiten Öffnung (Fig. 5c) waren die Kräfte teilweise sehr klein, teilweise ergaben sich sehr flache Maxima und Minima der Kraftkurven. Für die zylindrischen Öffnungen waren die Kräfte zwar auch noch bedeutend kleiner als für Resonatoren mit Mundstücken, die die Reaktionskräfte begünstigten — sie betrugen für kleine Schallintensitäten den 2. bis 10. Teil, für größere etwa den 30. Teil jener Kräfte im Minimum — aber es ließ sich ein typischer Kraftverlauf immer wieder feststellen, bei dem das Maximum der Abstoßung im Verhältnis zu dem der Anziehung wesentlich kleiner war als früher. Für die quantitative Messung der Kräfte wäre eine Steigerung der Empfindlichkeit des Gehänges gewiß wünschenswert gewesen; sie hätte aber wegen der sich dann auch stärker geltend machenden Störungen, hauptsächlich durch die stets vorhandene Luftbewegung, nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Man mußte vielmehr danach streben, diese Störungen, soweit wie möglich, auszuschalten. Dies geschah durch eine zweckentsprechende Abänderung des Apparates, die in § 5 beschrieben wird.

§ 4. Ein Apparat zur Demonstration der akustischen Reaktionskräfte

Galt es bei dem in Frage stehenden Problem ponderomotorische Kräfte sehr kleiner Größenordnung messend zu verfolgen, so ist es auf der anderen Seite geglückt, durch geeignete Anordnung die Größe der Reaktionskräfte so weit zu steigern,

daß man mit ihrer Hilfe beträchtliche Massen in Rotation versetzen kann.

Im folgenden ist ein akustischer Rotationsapparat beschrieben, der es gestattet, die Wirkung der Reaktionskräfte vor einem großen Auditorium sichtbar zu machen. Das Prinzip zur Vergrößerung der Kraftwirkung dabei ist, daß nicht wie bisher der jeweilige Resonator von außen her durch eine von ihm getrennte Tonquelle angeregt wird, sondern, daß man den Schallerzeugungsort in den Resonator selbst verlegt, indem man als Boden des Resonators die Telephonmembran eines gewöhnlichen Hörtelephons verwendet. Die nötige Energie kann dem Apparat leicht in Form eines Wechselstromes von einigen Hundertstel Ampères, z. B. aus einem Röhrengenerator, zugeführt werden. Fig. 7 zeigt den fertigen Rotationsapparat, wie er in der mechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Breslau hergestellt worden ist. Man sieht eine auf einer gehärteten Stahlspitze sich drehende Holzstange, an deren einem Ende (vom Beschauer rechts) das Telephon mit dem aufgesetzten Resonator sich befindet. Der Resonator trägt hier ein stromlinienförmiges, die Reaktionskräfte begünstigendes Mundstück. Links das Gegengewicht ist drehbar und verschiebbar so eingerichtet, daß das unbedingt erforderliche, genaue Austarieren des Ganzen möglich ist. (Gewicht von Telephon + Gegengewicht etwa $^3/_4$ kg.) Als Stromzuführung sind zwei konzentrische Quecksilberrinnen verwendet, in die zwei dünne, elastische Aliminiumdrähtchen mit möglichst geringer Reibung eintauchen.

Will man den Apparat in Betrieb setzen, so muß man dem zugeführten Wechselstrom eine solche Frequenz geben, daß man einen möglichst lauten Ton hört. Die günstigste Tonhöhe liegt meist zwischen dem Eigenton der Telephonmembran und dem des Resonators. Jedoch spielt die Eigenfrequenz der Telephonmembran bei der starken Erregung, die hier notwendig ist, anscheinend die wichtigere Rolle. Auch braucht das Mundstück des Resonators nicht unbedingt stromlinienförmig zu sein. Man kommt bei den verwendeten großen Schallintensitäten ebenso mit einem konischen, nach außen sich verjüngenden aus (Fig. 5a). Das gute Funktionieren kann man einwandfrei an dem kräftigen Luftstrom feststellen, der aus der Öffnung des Resonators tritt. Er reicht hin, um eine Kerze in einer Ent-

fernung von einigen Zentimetern auszulöschen, ein kleines Anemometer in rasche Rotation zu versetzen usw.

Es wurden mittels der Methode der Schwingungsdauermessung mit und ohne Belastung die an dem Resonator angreifenden Kräfte bestimmt. Zu dem Zweck wurde die Holzstange des Rotationsapparates an einem 1,02 mm starken, 68 cm langen Stahldraht so aufgehängt, daß die Stromzuführung noch durch die Rinnen des Dreifußes erfolgte. Ferner mußte eine Dämpfung durch eine in wäßriges Glyzerin tauchende, am Gegengewicht des Resonators befestigte, quadratische Aluminiumscheibe von etwa 8 cm Kantenlänge angebracht werden. Als Zusatzträgheitsmoment wurden zwei zylindrische Gewichte von je 450 g im Abstande von je 23,5 cm von der Drehachse verwendet. Es ergab sich, daß die Gesamtkraft, die auf den Resonator wirkte, für kleine Lautstärken des Telephons etwa 10 g betrug und bei vollem Betrieb bis schätzungsweise um das Dreifache gesteigert werden konnte.

§ 5. Vorarbeiten für die quantitativen Messungen der Kräfte an Hohlresonatoren mit zylindrischen Hälsen

a) Abänderung des Apparates zur Messung kleinster Kräfte

Im folgenden Teile der Arbeit werden die quantitativen Ergebnisse, die an Resonatoren mit zylinderförmigen Mundstücken erhalten wurden, mitgeteilt. Zur Erzielung dieser Meßresultate waren, wie oben erwähnt, wegen der Kleinheit der Kräfte Änderungen an dem von Meyer übernommenen Apparate notwendig, deren Beschreibung hier folgt.

Da die beiden bisher verwendeten Gazeschutzhüllen zur Fernhaltung von Luftströmungen vom Torsionsgehänge in ihrer Handhabung sehr unbequem waren, wenn man mit ihnen die unbedingt erforderliche, peinliche Abdichtung erhalten wollte, so mußten an ihre Stelle zwei neue festgefügte und zuverlässig dicht schließende Schutzkästen treten.

Der äußere bestand aus einem festen Holzrahmen von 83·78·69,5 cm, in den als Wände starke Papptafeln eingefügt waren, und umschloß den ganzen Torsionsapparat mitsamt dem Gehänge. Dieser Kasten lief mit mäßiger Reibung in zwei in der Wand eingelassenen Holzschienen und wurde durch zwei Gegengewichte über Rollen an der Decke des Zimmers in

Schwebe gehalten. Beim Herablassen senkte sich sein unterer Rand in die wattierte Rinne eines festen Grundbrettes, das auf einem möglichst erschütterungsfrei aufgestellten Tische angeschraubt war. Zur Vermeidung von Schallreflexionen waren die Innenwände des Kastens und ebenso die Grundplatte vollständig mit Watte ausgekleidet. Nur drei kleine Öffnungen, durch die die Drähte des Juliusschen Gehänges laufen mußten, befanden sich in der Decke dieses Schutzkastens. So wurden bei dem häufig zwischen den Messungen erforderlichen Hinauf- und Herabgleiten der Schutzhülle keine direkten Erschütterungen auf den Apparat übertragen.

Wurde der äußere Kasten nach oben geschoben, so gab er das Juliussche Gehänge mit seiner Dämpfung und den inneren Kasten frei, der die wichtigste Funktion bei der Fernhaltung von Luftströmungen von der Torsionswage erfüllte.

Er war aus Pappe mit Holzversteifung hergestellt und in seinen Abmessungen: 43·40·28 cm so angelegt, daß seine Wände keinen Anlaß zu anziehenden Kräften auf den Resonator gaben. Damit er seinen Zweck erfüllte, mußten die Seitenwände vollkommen abgeschlossen sein; deshalb war es notwendig, die Öffnung, durch die das Telephon geführt wurde, durch ein übergreifendes Brett zu decken, in dem die Achse des Telephons mittels einer Metallhülse befestigt war. Auf diese Weise konnte das Telephon genau axial mit dem Resonator und in verschiedenen Entfernungen von ihm festgemacht werden, ohne daß die Kastenwand geöffnet zu werden brauchte. Die Optik für die Martenssche Anordnung zur Messung der Telephonmembranamplitude wurde dadurch verbessert, daß der gesamte Lichtweg verkürzt wurde, so daß wegen der dadurch erreichten günstigeren Lichtausbeute, statt der bisher verwendeten ungleichmäßig brennenden Bogenlampe, eine Autoscheinwerferlampe mit fadenförmigem Glühdraht treten konnte.

Ein anderer sehr wichtiger Faktor für ein Gelingen der Messungen war ein gutes Funktionieren der Dämpfung. Die Dämpfung bestand wie bei Meyer aus einer in Glyzerin eintauchenden Aluminiumscheibe, die unterhalb des kleinen Beschwerungsgewichtes des Aluminiumgehänges angebracht war. Weder das Gewicht noch die Aluminiumscheibe durfte den Flüssigkeitsspiegel berühren, da sonst ein Kriechen des Gehänges eintrat. Mittelst eines Spiegels konnte man sich jederzeit

davon überzeugen, ob der dünne Verbindungsdraht die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzte. Als dämpfende Flüssigkeit eignete sich ein Gemisch von etwa 5 Teilen käuflichen Glyzerins und einem Teile Wasser. Doch sei bemerkt, daß auch dünnere Mischungen, wie sie sich mit der Zeit einstellten, brauchbar waren. Die neue Lösung mußte stets wenigstens zwei Tage stehen, ehe die Torsionswage ein genaues Messen möglich machte. Auch war es notwendig, das Gehänge nach Einziehen eines neuen Torsionsdrahtes einige Tage sich einhängen zu lassen.

b) Gang der Messung

Trotz dieser Maßnahmen war eine dauernde Änderung des Nullpunktes, auch ohne daß eine Kraft wirkte, nicht ganz zu unterdrücken. Wurden die Schwankungen durch Erschütterungen oder plötzliche Luftströmungen unregelmäßig, so war ein Messen meist ganz ausgeschlossen. Nur an windstillen Tagen, besonders in der wärmeren Jahreszeit, blieb das Fadenkreuz des Fernrohrs stundenlang innerhalb weniger Millimeter an derselben Stelle der Skala. Dies war auch aus folgenden Gründen notwendig. Außer den Änderungen der Ruhelage trat beim Messen von Ausschlägen ein Wandern des Ruhepunktes in Richtung der Ausschläge ein, so daß das Fadenkreuz beim Aufhören der Kraftwirkung nicht mehr bis zu dem Skalenteil zurückkehrte, den es innehatte, bevor die Kraft gewirkt hatte. Es mußte also zwischen zwei Ausschlägen stets wieder die Ruhelage festgestellt werden. Da nun um der Empfindlichkeit willen im Gegensatze zu den in § 2 beschriebenen Messungen die Dämpfung nicht so groß genommen werden konnte, daß die Torsionswage aperiodisch einspielte, so war es notwendig, jedesmal für Ausschlag wie Ruhelage mindestens 3 Umkehrpunkte abzulesen und aus diesen folgendermaßen den mittleren Ausschlag bzw. die mittlere Ruhe zu berechnen. Man bildete das Mittel aus zwei Umkehrpunkten, die auf derselben Seite lagen und vereinigte es mit dem auf der anderen Seite gelegenen Umkehrpunkte wiederum zum Mittel. Bei einer Schwingungsdauer von etwa 24 Sekunden bedeutete das für die Dauer einer Messung eine Zeit von $1^1/_2$ bis 2 Stunden, je nach der Anzahl der Meßpunkte. Die eigentlichen, in den Kurven aufgetragenen Ausschläge wurden aus den so gewonnenen mittleren Ausschlägen und Ruhelagen berechnet, indem man die Differenzen

aus je einem mittleren Ausschlag und der folgenden mittleren Ruhelage bildete. Die vorhergehende war deshalb nicht zur Berechnung des Ausschlages für den folgenden Ton verwendbar, weil das genaue Einstellen der Tonintensität und -höhe eine Zeitlang nicht zur Messung gehörige Kräfte auf den Resonator wirken ließ. Meist wurden Töne gewählt, die mit den vorhandenen Stimmgabelfrequenzen übereinstimmten, dann war bei guter Einstellungsmöglichkeit des Schwingungskreises die durchschnittliche Abweichung vom Stimmgabelton etwa $\pm 0{,}2$ Schwebungen in der Sekunde. Im anderen Falle, wo mittelst der Stoppuhr die Schwebungen zwischen den Telephon- und Stimmgabeltönen gezählt wurden, war der Fehler größer. Die Amplitude der Telephonmembran wurde von einem Helfer durch Änderung des Heizstromes des Röhrengenerators bis auf 2 Proz. reguliert bzw. konstant gehalten. Das Kriterium dafür war, wie oben erwähnt, die konstante Breite des durch die Martenssche Anordnung auf einem Schirm entworfenen Lichtbandes.

§ 6. Quantitative Ergebnisse

a) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Tonhöhe

Von den auf diese Weise erhaltenen zahlreichen Kurven ist als Beispiel in Fig. 8 eine wiedergegeben, die bei relativ ge-

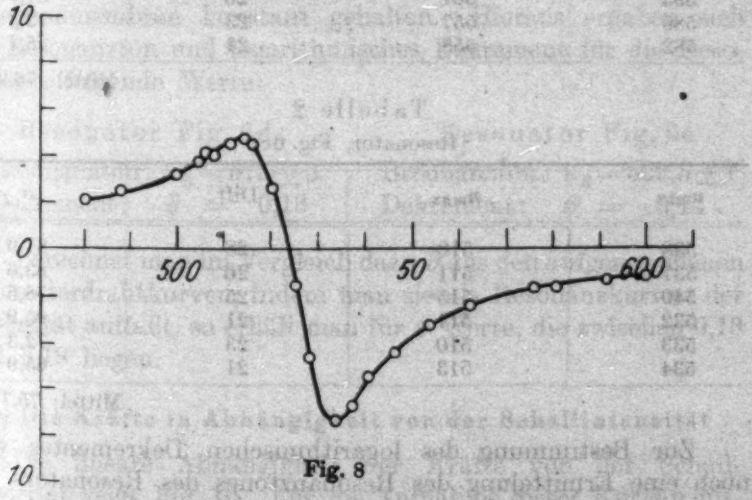


Fig. 8

ringer Schallstärke in einem Abstand von ~5,4 cm Res. ◂–▸ Tel. aufgenommen wurde. Ins Auge fallend ist der Unterschied

in der Form der jetzt erhaltenen Kurve gegenüber derjenigen der in Fig. 1 dargestellten. Die Abstoßung ist hier wesentlich kleiner im Vergleiche zur Anziehung, so daß die Kurve viel symmetrischer ist. Die Kurvenform ähnelt stark dem Verlaufe der Wechselwirkung an Membranen[1]), nur sind alle mit Luftresonatoren erhaltenen Kurven über einen größeren Tonbereich ausgedehnt und die Kräfte, wie unten angegeben, wesentlich kleiner.

b) Die Dämpfung der Resonatoren

Der Unterschied in den Schwingungszahlen zwischen Minimum und Maximum der Kraftwirkung hängt unmittelbar mit der Dämpfung der Resonatoren zusammen, und es ergibt sich hier eine neue Methode zur Bestimmung der Dämpfung von Luftresonatoren. Nach Meyer[2]) ist die Dämpfung: $\delta = \pi (n_{min} - n_{max})$.

Die an den Kurven erhaltenen Resultate geben Tabb. 1 und 2 wieder.

Tabelle 1

[Resonator, Fig. 6d]

n_{min}	n_{max}	Diff.	δ
594	569	25	78,5
593	567	26	81,7
580	557	23	72,3
582	558	24	75,4

Mittel: 76,9

Tabelle 2

[Resonator, Fig. 6c]

n_{min}	n_{max}	Diff.	δ
538	510	28	87,9
537	511	26	83,6
540	515	25	78,5
532	511	21	65,9
533	510	23	72,3
534	513	21	65,9

Mittel: 75,7

Zur Bestimmung des logarithmischen Dekrementes war noch eine Ermittelung des Resonanztones des Resonators er-

1) a. a. O., S. 578. Fig. 4.
2) a. a. O., S. 579.

forderlich. Da die Bestimmung des Resonanztones durch Anblasen wie auch durch Berechnen aus den Dimensionen der Resonatoren mittels einer von Rayleigh angegebenen Formel für unsere Zwecke zu ungenau war, so wurde versucht, durch die abkühlende Wirkung der beim Tönen unmittelbar vor der Resonatoröffnung statthabenden Luftströmung auf einen feinen (6 μ dicken) Platindraht die Resonanzstelle zu ermitteln. Der Draht wurde mittels eines besonderen Halters möglichst nahe (bis auf 3,4 mm) an den Hals des Resonators herangebracht und befand sich im Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, deren Ruhestromgalvanometer abgelesen wurde. Die Ausschläge wurden in Abhängigkeit von der Tonhöhe aufgetragen. So wurden Resonanzkurven erhalten, für die Fig. 9 ein Beispiel

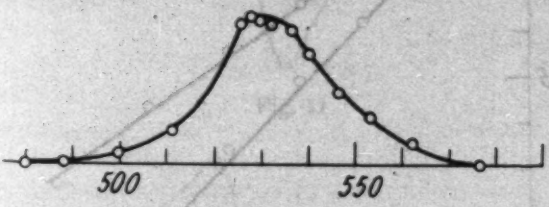


Fig. 9

darstellt. Bei diesen Messungen wurde die Amplitude der Telephonmembran konstant gehalten. Hieraus ergaben sich als Resonanzton und logarithmisches Dekrement für die Resonatoren folgende Werte:

Resonator Fig. 6d.	Resonator Fig. 6c
Resonanzton: $n_R = 575 \pm 3$	Resonanzton: $n_R = 529{,}5 \pm 1$
Dekrement: $\vartheta = 0{,}13$	Dekrement: $\vartheta = 0{,}14$

Berechnet man im Vergleich dazu ϑ aus den aufgenommenen Bolometerdrahtkurven, indem man sie als Resonanzkurven der Intensität auffaßt, so erhält man für ϑ Werte, die zwischen 0,13 und 0,18 liegen.

c) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Schallintensität

Die lineare Abhängigkeit der Kräfte von der Schallintensität zeigt Fig. 10. Für die Aufnahme dieser Kurven gilt, was schon in § 2 gesagt ist. Die Figur zeigt zwei Gerade, die mit dem Resonator Fig. 6d für den Ton 591,7 für verschiedene

Entfernungen Tel.←→Res.: 8,5 und 6 cm gewonnen wurden. Der gewählte Ton liegt nur wenig oberhalb des Maximums der Abstoßung. Leider war die Ungenauigkeit der Messung zu groß, als daß brauchbare Intensitätskurven für einen von der Resonanzstelle weiter weggelegenen Ton erzielt werden konnten, wo die Abhängigkeit von der Tonhöhe geringer wird, so daß man aus dem Neigungswinkel der Geraden mit größerer Genauig-

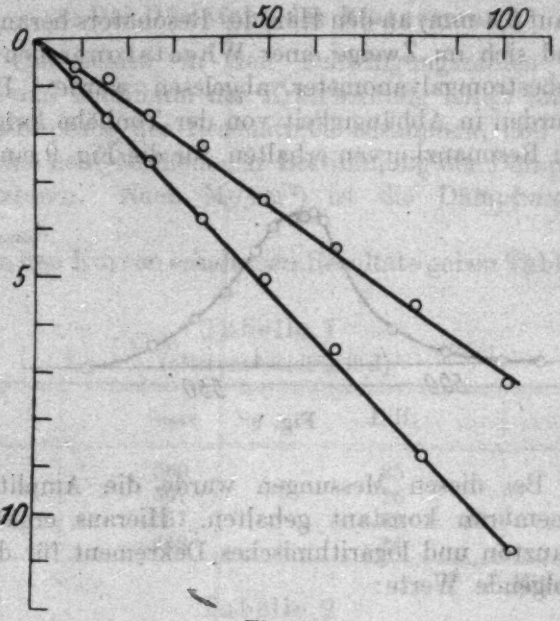


Fig. 10

keit die Entfernungspotenz[1]) der Kräfte hätte angeben können. Bei diesen Versuchen machten sich aber die im nächsten Abschnitte erwähnten Schellbachschen Kräfte störend bemerkbar. Ein Umschlagen der Kräfte bei Erhöhung der Schallintensität von Anziehung zu Abstoßung, wie es in Fig. 4 wiedergegeben ist, konnte mit Sicherheit hier nicht festgestellt werden.

d) Schellbachsche und magnetische Kräfte

Hat man ein Mittel in der Hand, die Eigenfrequenz des Resonators stark zu verändern oder das Mitschwingen der Luft im Innern überhaupt zu unterbinden, so ist damit die Möglich-

1) a. a. O., S. 587.

keit gegeben, die Schellbachschen Kräfte für sich zu messen und sie nachher durch Subtraktion aus den bisherigen Kurven auszuschalten.

Dieses Ziel wurde erreicht, indem man den Resonator verstopfte. Das Zustopfen geschah erst mit Watte, dann der

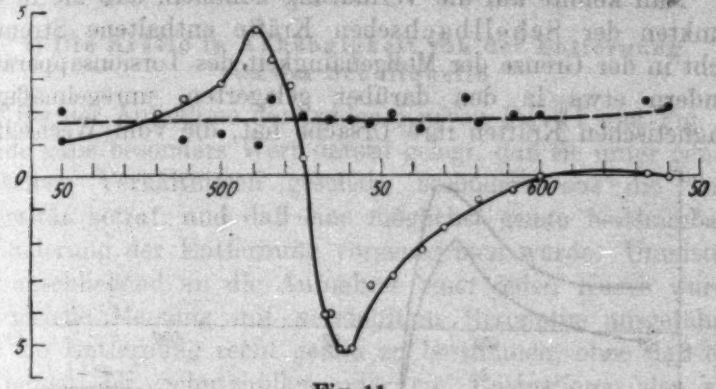


Fig. 11

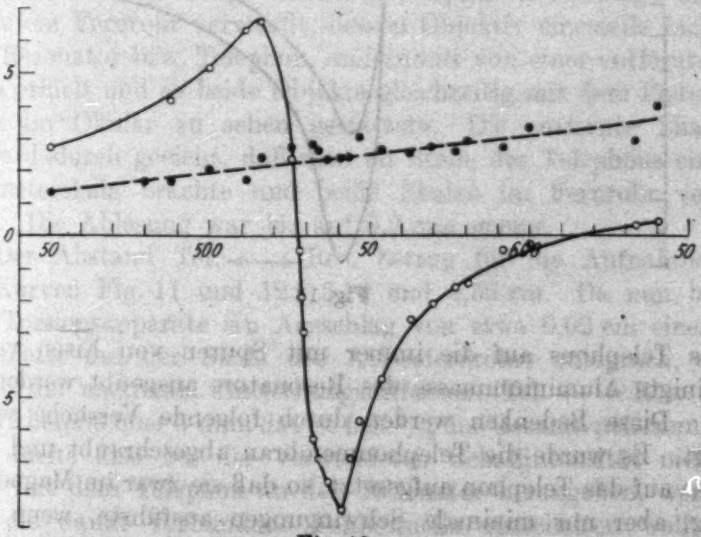


Fig. 12

sicheren Abdichtung wegen durch einen kleinen Kork, der etwa 2 mm aus dem Resonatorhalse hervorsah. Die durch gestrichelte Geraden verbundenen, ausgefüllten Punkte in Fig. 11 und 12 zeigen die auf diese Weise erhaltene Anziehung. Man erkennt ein ganz allmähliches Ansteigen dieser Kräfte mit der

Tonhöhe. Leider ist die Streuung der Punkte schon so groß, daß die Messung einer Intensitätsabhängigkeit nicht recht glückte. Vermutlich wird sie vom linearen Gesetze nicht wesentlich abweichen. In Fig. 13 sind dieselben Kurven nach der Subtraktion der Schellbachschen Kräfte aufgetragen.

Man könnte auf die Vermutung kommen, daß die in den Punkten der Schellbachschen Kräfte enthaltene Streuung nicht in der Grenze der Meßgenauigkeit des Torsionsapparates, sondern etwa in den darüber gelagerten, unregelmäßigen, magnetischen Kräften ihre Ursache hat, die vom Wechselfeld

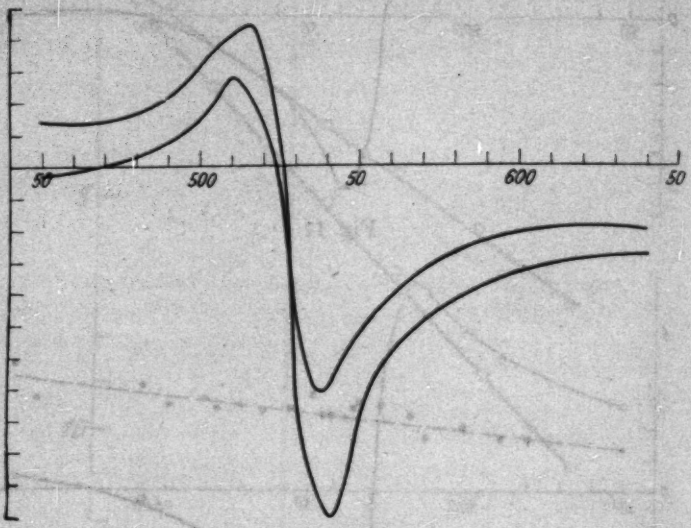


Fig. 13

des Telephons auf die immer mit Spuren von Eisen verunreinigte Aluminiummasse des Resonators ausgeübt werden.

Diese Bedenken werden durch folgende Versuche widerlegt. Es wurde die Telephonmembran abgeschraubt und ganz lose auf das Telephon aufgesetzt, so daß sie zwar im Magnetfeld lag, aber nur minimale Schwingungen ausführte, wenn man durch den Telephonmagneten Wechselströme gleicher Stärke und Frequenz wie bei den Tonmessungen schickte. Die Ausschläge, die das Gehänge in diesem Falle machte, waren durchaus von der Größenordnung der Ruheschwankungen. Ein anderer Versuch bestand darin, daß an die Stelle des Aluminiumresonators ein Papierresonator Fig. 6b gesetzt wurde. Zwar

konnten mit ihm wahrscheinlich wegen Undichtigkeit und zu großer Dämpfung keine Wechselwirkungskurven erhalten werden, er zeigte aber, wenn man ihn verstopfte, eine Schellbachsche Anziehung von derselben Größe und Art wie die Aluminiumresonatoren.

e) Die Kräfte in Abhängigkeit von der Entfernung von der Schallquelle

Bei der Aufnahme der beiden Kurven Fig. 11 und Fig. 12 wurde ganz besonders Wert darauf gelegt, daß sie unter genau denselben Verhältnissen geschah, besonders was die Tonintensität betraf, und daß eine möglichst genau bestimmbare Veränderung der Entfernung vorgenommen wurde. Unmittelbar anschließend an die Aufnahme einer jeden Kurve wurde die gleiche Messung mit verstopftem Resonator ausgeführt. Um die Entfernung recht genau zu bestimmen, ohne daß ein Entfernen der Schutzhüllen oder ein Entjustieren der zur Schallintensitätsmessung dienenden Optik notwendig war, wurde ein Fernrohr verwandt, dessen Objektiv einesteils Licht vom Resonator bzw. Telephon, andernteils von einer entfernten Skala erhielt und so beide Objekte gleichzeitig mit dem Fadenkreuz im Okular zu sehen gestattete. Die entfernte Skala wurde dadurch geeicht, daß man an Stelle des Telephons eine Millimeterskala brachte und beide Skalen im Fernrohr verglich. Die Ablesung war bis auf 0,2 mm genau.

Der Abstand Tel. ⟷ Res. betrug für die Aufnahmen der Kurven Fig. 11 und 12: 5,10 und 4,58 cm. Da nun bei dem Torsionsapparate ein Ausschlag von etwa 0,02 cm einem Zentimeter auf der Skala des Ablesefernrohrs entsprach, so betrug die maximale Entfernungsdifferenz: Tel. ⟷ Res. in Fig. 12 bereits über 3 mm, das ist fast $^1/_{12}$ der Gesamtentfernung. Man durfte also bei der verwendeten Schallintensität nicht näher mit dem Telephon an den Resonator herangehen, wenn man die damit verbundene Fehlerquelle ausschalten wollte. Auch hier zeigten die aus dem Verhältnis der Ordinaten zweier verschiedener Kurven gebildeten Entfernungspotenzen der Kräfte viel zu große Abweichungen, als daß eine zahlenmäßige Angabe gemacht werden könnte. Trotzdem läßt sich eine interessante Aussage über die Abhängigkeit der Kräfte von der Entfernung machen. Eins geht nämlich unzweideutig schon

aus den hier wiedergegebenen Kurven hervor und hat sich bei allen diesbezüglichen Messungen bestätigt: Mit zunehmendem Abstand Tel. ⟵⟶ Res. verflacht[1]) sich das Maximum der Anziehung, die Kraftkurve wird unsymmetrischer und die Abstoßung gewinnt an Größe. Daß die abstoßende Kraft, die offenbar über die symmetrische Kraft gelagert ist, mit wachsender Entfernung Tel. ⟵⟶ Res. relativ zur reinen Wechselwirkungskraft zunimmt, steht vollkommen in Übereinstimmung mit den Resultaten von Meyer[1]) an Membranen.

Um die Tatsache der Größenordnung noch besser zu überschauen, wurde versucht, die durch die Kurven Fig. 13 dargestellten Kräfte in symmetrische Phasenkräfte und abstoßende Kräfte zu zerlegen.[2]) Dazu sei folgendes bemerkt. Soll die Zerlegung gelingen, so muß man die Resonanzlage hinreichend genau kennen; dies ist im vorliegenden Falle erfüllt. Aber selbst wenn man einen Spielraum von 1—2 Schwingungen hat, ist die Zerlegung der Kräfte nicht sicher. Es treten nämlich in der Kurve der abstoßenden Kraft fast immer mehrere Extreme auf. Das Kriterium dafür ist folgendes. Bezeichnet man die ursprüngliche Kurve mit $f(x)$ und zählt man die x von der Resonanzstelle aus wachsend mit zunehmender Tonhöhe, die $f(x)$ von der Tonachse aus in Richtung der abstoßenden Kraft, so erhält man die fortführende Kraft:

$$\varphi(x) = \frac{f(x) + f(-x)}{2}.$$

Ihre Extrema liegen bei:

$$\varphi'(x) = \frac{f'(x) - f'(-x)}{2} = 0,$$

das sind aber die Stellen, wo die Tangenten für x und $-x$ an die Kurve $f(x)$ parallel verlaufen. Bei einer vollkommen symmetrischen Kurve ist dies in jedem Punkte erfüllt. Es fehlt dann die Differenzkraft überhaupt. Bei den meisten hier erhaltenen Kurven schlugen die Zerlegungsversuche deshalb fehl, weil, wo man auch im Bereiche der experimentellen Ergebnisse den Ursprung der Zerlegung annimmt, symmetrisch zur Ordinate gelegene Stellen der ursprünglichen Kurve vorkommen, deren Tangenten parallel sind, so daß daselbst die

1) a. a. O., S. 587.
2) a. a. O., S. 581.

sich ergebende, fortführende Kraft weitere Extrema besitzt. In Fig. 14 ist die Zerlegung der beiden Kurven Fig. 13 wiedergegeben. Die Resonanz ist bei 530 angenommen. Die Nebenextreme sind hier so klein, daß sie der geringen Meßgenauigkeit zuzuschreiben sind. Deutlich erkennbar ist die relative Zunahme der abstoßenden Kraft bei zunehmender Entfernung des Resonators von der Schallquelle. Eine Bestimmung der Dämpfung des Resonators aus der Form der Kurven der abstoßenden Kraft führt nicht zu eindeutigen Resultaten. Diese Unsicherheiten legen die Auffassung nahe, daß die abstoßende

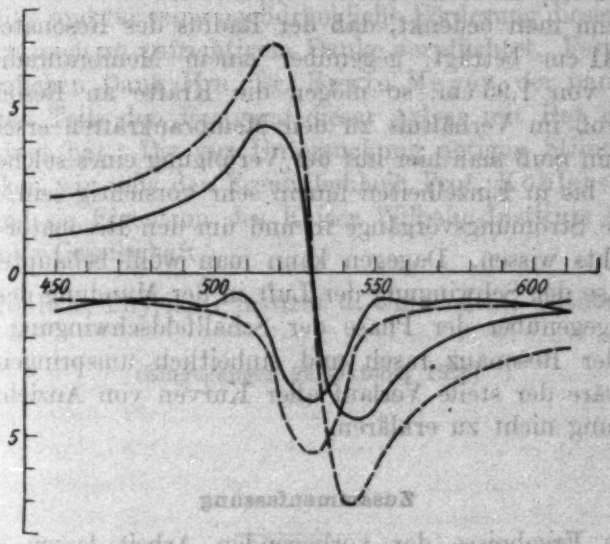


Fig. 14

Kraft nicht einfachen Ursprungs ist, sondern daß neben der sogenannten Resonanzkraft[1]) noch Reaktionskräfte auftreten, wenn sie auch relativ zur Gesamtkraft gering sein mögen.

f) Die absolute Größe der Kräfte

Endlich sei noch einiges über die absolute Größe der Kräfte angegeben. Ihre Bestimmung erfolgte mehrmals mit der Methode der Schwingungsdauermessung der Torsionswage ohne besondere Belastung und mit Belastung durch zwei parallelepipedische Gewichte von zusammen 50,67 g. Die Schwingungs-

1) a. a. O., S. 582.

dauern betrugen im Mittel 24,28 und 45,09 sec. Das Zusatzträgheitsmoment hatte die Größe von 320,55 [g·cm²].

Es ergab sich, daß auf den Resonator eine Kraft von etwa 0,0015 Dyn. wirken mußte, um einen Ausschlag von 1 cm auf der Skala hervorzurufen.

Die größte Abstoßung in Fig. 12 beträgt also z. B. etwa 0,01 Dyn. Da die Kurven Figg. 11 und 12 direkt in cm-Skalenteilen gezeichnet sind, so läßt sich die absolute Größe der Kräfte aus ihnen ablesen. Die Kräfte sind also durchschnittlich 10mal kleiner als die in größter Entfernung vom Telephon (etwa 12 cm) an Membranen beobachteten.

Wenn man bedenkt, daß der Radius des Resonatorhalses nur 0,41 cm beträgt, gegenüber einem Membranradius bei Meyer von 1,95 cm, so mögen die Kräfte an Resonatoren noch groß im Verhältnis zu den Membrankräften erscheinen. Immerhin muß man hier mit der Verfolgung eines solchen Vergleiches bis in Einzelheiten hinein sehr vorsichtig sein, da wir über die Strömungsvorgänge in und um den Resonator so gut wie nichts wissen. Dagegen kann man wohl behaupten, daß die Phase der Schwingung der Luft in der Mündung des Resonators gegenüber der Phase der Schallfeldschwingung in der Nähe der Resonanz rasch und einheitlich umspringen muß, sonst wäre der steile Verlauf aller Kurven von Anziehung zu Abstoßung nicht zu erklären.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in Kürze etwa so zusammenfassen.

An Hohlresonatoren mit einseitiger Öffnung werden mittels einer empfindlichen Torsionswage die ponderomotorischen Kräfte des Schalles untersucht.

Es treten starke Reaktionskräfte auf, die von der Mündungsform der Resonatoren abhängig sind. Bei Verwendung von zylindrischen Mundstücken gelingt es, die Reaktionskräfte im wesentlichen zu unterdrücken. Dabei wird eine solche Abhängigkeit der Kräfte von der Tonhöhe gefunden, die der durch die Wechselwirkungskurven dargestellten sehr nahe kommt, welche Meyer an Membranen als Resonatoren erhalten hat. Die absolute Größe dieser Kräfte liegt zwischen 0,001 Dyn und 0,01 bis höchstens 0,03 Dyn im Maximum der Ab-

stoßung, während sie bei den Reaktionskräften durchschnittlich das 10—30fache hiervon beträgt.

Nebenbei wird ein Apparat angegeben, bei dem die akustischen Reaktionskräfte bis auf das Millionenfache des eben genannten Betrages gesteigert werden können und ein Gewicht von etwa $^3/_4$ kg in Rotation versetzen. Er eignet sich gut als Demonstrationsapparat für Vorlesungen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Waetzmann ausgeführt. Für seine freundliche Hilfe und für seine nachdrückliche Förderung dieser Arbeit fühle ich mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Ferner sage ich herzlichen Dank Hrn. Dr. Erwin Meyer, der namentlich im ersten Teile den Fortgang dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt hat. Die zur Untersuchung nötigen Stimmgabeln verdanken wir teils der Freundlichkeit Prof. Köhlers-Berlin, teils sind sie Eigentum des Kaiser Wilhelm-Instituts und der Helmholtz-Gesellschaft.

Breslau, Physikal. Institut d. Universität, Oktober 1926.

(Eingegangen 22. Oktober 1926)

2. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen;* *von T. Engset*

(Schluß)

Anstatt wie Sommerfeld es getan hat, die Energiestufen und die Halbachsen a der Bahnen der Wasserstoffelektronen mittels der Quantenbedingungen für die *Impulskoordinaten* zu berechnen, hat Schrödinger den sehr bedeutungsvollen Schritt gemacht, dieselben Größen durch die *Eigenwerte* des zur Lösung der betreffenden, aus der Hamiltonschen abgeleiteten Laplaceschen Differentialgleichung herangezogenen komplexen Integrals zu bestimmen, indem er die Frage als ein hinsichtlich des Elektrons *äußeres* Problem behandelt hat. Den ganzen Zahlen der Quantenbedingungen (Hauptquantenzahlen) entsprechend, sind bei der Umgestaltung in die Laplacesche Differentialgleichung die ganzen Zahlen der Ordnung der in die Betrachtung eingehenden harmonischen Kugelflächenfunktionen getreten, und die Energiestufen, welche die großen Halbachsen der stabilen Bahnen festlegen, sind mit Knotenlinien stehender Wellen verglichen worden. Dies bedeutet für die Anschauung einen Gewinn, aber die Kluft zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie — die jetzige, überaus schmerzliche Lage der theoretischen Physik, wie ein hervorragender Forscher der modernen Physik gelegentlich des Comptoneffektes geschrieben hat — bleibt trotzdem bestehen. Ein wenig dazu möglicherweise beizutragen, daß diese Kluft einmal überbrückt werden kann, war das Ziel, das wir uns gesteckt haben.

Die Quantenbedingungen, die aufgestellt worden sind, um die Erfahrungstatsachen der Strahlung mathematisch richtig zu beschreiben, sind zweierlei: erstens die, welche die Energiestufen, d. h. die mehr oder minder stabilen Bahnen der Kor-

puskeln angeben, zweitens die, welche die Frequenzen der Strahlung bestimmen. In unserm Bestreben nach Einheitlichkeit müssen wir zunächst versuchen, diese verschiedenen Quantenbedingungen in Verbindung miteinander zu setzen, und demnächst erforschen, ob die klassische Undulationstheorie, nötigenfalls nach einiger Umgestaltung, nicht nur gewissermaßen „korrespondenzmäßig" sondern auch phänomenologisch im engeren Sinne, in genauer anzugebenden Grenzen mit den quantenmäßigen Erfahrungen in Einklang gesetzt werden kann.

Um hier vorwärts kommen zu können, haben wir das Problem hinsichtlich des Elektrons als ein wesentlich *inneres* in Angriff genommen. Durch die Oberfläche des Elektrons hängt ja das Innere mit dem Äußern eng zusammen.

Die Wirkungsfunktion S, die definitionsmäßig niemals negativ ist, haben wir mit Schrödinger gleich $K \lg \psi$ gesetzt (K positiv), woraus unmittelbar folgt, daß die Fälle: $\psi < 1$ aus der Rechnung auszuschließen sind, wodurch die Umgestaltung der Hamiltonschen Differentialgleichung erleichtert wird. Bei dieser Umgestaltung machen wir von der Voraussetzung $\iint df \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ Gebrauch, wo f die Oberfläche des Elektrons ist. Diese Voraussetzung beruht wesentlich darauf, daß der Durchmesser des Elektrons, wie die Erfahrung lehrt, sehr klein ist im Verhältnis zu dessen Abstand vom positiven Kern, und wir dürfen hier zur Vervollständigung hinzufügen, auch sehr klein gegenüber den Periodenstrecken möglich vorkommender, räumlicher Schwankungen von ψ. Dadurch erhalten wir für das Innere und die Oberfläche des Elektrons die wichtige Differentialgleichung $\Delta \psi + \frac{2m}{k^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0$, wo ψ eine Funktion der Koordinaten des *ganzen* Raumes mit dem Mittelpunkt des Kerns als Nullpunkt.

Durch diese Stellung der Aufgabe können wir statt räumlicher Polarkoordinaten zweckmäßig Zylinderkoordinaten benutzen, mit sehr beschränkter Anwendung der Koordinate z, ein Umstand, der für die Behandlung der Frage bedeutsam ist.

Die Bewegung des Mittelpunkts des Elektrons in der Keplerbahn bilden wir durch eine gewisse Transformation auf einen Kreis in der Bahnebene ab, suchen die Lösung für

den Kreis und können sie nach Wunsch auf die Ellipse übertragen.

Aus $\psi = \chi_0(r) \cdot e^{in\varphi} \cdot f_0(z)$ im Kreiszylinder erhalten wir:

$$\frac{d^2\chi_0}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\chi_0}{dr} + \left(\frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) - \frac{n^2}{r^2}\right)\chi_0 = 0,$$

und daraus, mittels $\chi_0 = r^a U$,

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2a+1}{r}\frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)U = 0.$$

Die Lösung in den Fällen, wo sie existiert, findet sich durch komplexe Integration:

$$U = \int_L e^{zr}(z-c_1)^{a_1-1}(z-c_2)^{a_2-1}\,dz$$

mit der Bedingung:

$$\int_L \frac{d}{dz}\left[e^{zr}(z-c_1)^{a_1}(z-c_2)^{a_2}\right]dz = 0.$$

Nach den Sätzen betreffs der Laplaceschen Differentialgleichung ergibt sich:

$$c_1 = \frac{\sqrt{-2mE}}{K}, \quad c_2 = -\frac{\sqrt{-2mE}}{K};$$

$$\alpha_1 = \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + \frac{1}{2}, \quad \alpha_2 = -\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + \frac{1}{2}.$$

Das Integral U existiert mit negativen Werten von E nur für diskrete Werte von $\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = l$, die, wenn n, wie ursprünglich vorausgesetzt, ganzzahlig genommen wird, durch $l = n \geqq 1$ bestimmt werden, und wenn n halbzahlig genommen wird, wie es sich nachträglich als angemessen gezeigt hat, durch $l = n + \frac{1}{2} \geqq 1$ bestimmt werden. Dadurch erhält man in beiden Fällen die wohlbekannte wichtige Beziehung:

$$E = -\frac{me^4}{2n^2K^2} = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2n^2}, \quad \left(n = 1, 2, 3 \ldots; \quad K = \frac{h}{2\pi}\right),$$

welche den Energiewert jeder stabilen Bahn bis auf einen unbestimmten konstanten Addend festlegt. Diesen Addend setzen wir wie üblich gleich Null.

Gleichzeitig bestimmt die Zahl n der Raumfunktion $e^{in\varphi}$ (als Faktor von ψ) die Nullpunkte des reellen Teils dieser Raumfunktion längs der stabilen Kreisbahn, während dieselbe Zahl der Raumfunktion $e^{in\Theta}$ die Nullpunkte des reellen Teils letzterer Funktion längs der Ellipsenbahn angibt, so daß, mit Aufrechthaltung des Wertes $K = \frac{h}{2\pi}$ in allen Fällen, die von den abwechselnd positiven und negativen Werten der Raumfunktion längs der stabilen Bahn erzwungene Schwingung der Ladung des Elektrons, nachdem es von einer unendlich fernen Bahn mit überschüssiger Energie auf dieser Bahn angelangt ist, bzw. die Frequenz $\nu_n = -\frac{E_n}{h}$ oder $\nu_n = -\frac{2E_n}{h}$ bekommen muß, je nachdem n als die Hälfte einer ganzen Zahl oder immer ganzzahlig auftritt. Im zweiten Falle hat man

$$\frac{1}{2} h \nu_n = -E_n,$$

d. h. der Energiestufe entspricht ein halbes Quant.

Es ist vielleicht hier nicht überflüssig zu bemerken, daß in der Produktbildung: $\psi = \chi_0(r) e^{in\varphi} f_0(z)$, $f_0(z)$ eine komplexe Funktion der reellen Koordinate z ist, und daß diese Funktion in Verbindung mit den zwei andern Faktoren dafür Sorge zu tragen hat, daß der reelle Teil von ψ niemals kleiner als 1 wird. Die genannten Nullpunkte des reellen Teils von $e^{in\varphi}$ sind also nicht Nullpunkte von ψ.

Die Bedeutung des ersten Teils unserer Untersuchung liegt besonders daran, daß wir durch zweckmäßige Koordinatenwahl und durch die Annahme beweglicher Ladungen im Inneren oder auf der Oberfläche der Elektronen nicht nur die mit der Erfahrung stimmenden Energiestufen oder stabilen Bahnen erhalten haben, sondern gleichzeitig auch die sich daran knüpfenden Strahlungsfrequenzen der von der unendlich weiten Ferne auf diesen Bahnen angelangten Elektronen. Dadurch haben wir für spezielle Fälle die Verbindung der beiden oben erwähnten Quantenbedingungen gefunden.

Nun lag es nahe, die mit den Energiedifferenzen $E_m - E_n$ verbundene Strahlungsfrequenz, für $m > n$, $m \neq \infty$ oder gar nicht sehr groß, durch Differenz der respektiven Schwingungszahlen wie in der Theorie der Schwebungen anzugeben. Ob-

gleich Wellenfrequenzen, die ihren Grund in Interferenzen oder Schwebungen haben, auch in den Erscheinungen elektromagnetischer Schwingungen vorkommen können, wenigstens in gewissen Gebieten langsamer Schwingungen, so scheint doch eine genauere Untersuchung zu zeigen, daß eine Formulierung auf dieser Grundlage nicht in befriedigender Weise die Tatsachen der Spektrallinien im allgemeinen oder des Wasserstoffes im besonderen darstellen kann.

Auch betreffs der Natur des Einwirkens der periodischen Funktion $e^{in\varphi}$ (oder $e^{in\Theta}$) auf die Ladung des Elektrons dürfen wir die erhaltene Lösung nur als einen Fingerzeig ansehen.

Wir haben uns deswegen einer näheren Betrachtung der beweglichen Ladung als *Flächenladung* zuwenden müssen.

Die erste Arbeit, die sich mit elektrischen Oszillationen beschäftigte, ist die William Thomsons (Lord Kelvins) aus dem Jahre 1853. Mit Benutzung einer ähnlichen Methode wie die von ihm aufgenommene, haben wir die Bewegung der Flächenladung als Strömung zwischen den beiden Hemisphären des Elektrons über den Äquator betrachtet, und diese Strömung durch die Differentialgleichungen

$$s = -\frac{dq}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{d^2q}{dt^2} + 2\beta\frac{dq}{dt} + V = 0$$

dargestellt, wo q als Ladungsüberschuß der einen Hemisphäre, 2β als Stromhemmung und V als Spannungsabfall bezeichnet wurde. Mit dem Ansatze $V = q(\beta^2 + k^2\varepsilon_{mn}^2)$, wo k eine Konstante und ε_{mn} die Energiedifferenz zwischen der m-Bahn und der n-Bahn angibt, haben wir diese Differentialgleichungen weiter behandelt und integriert, und daraus gefunden:

$$s = q_0 k \varepsilon_{mn}\left(1 + \frac{\beta^2}{k^2\varepsilon_{mn}^2}\right)e^{-\beta t}\sin(2\pi\nu_{mn}t),$$

$$\nu_{mn} = \frac{k\varepsilon_{mn}}{2\pi} = \frac{\varepsilon_{mn}}{h}, \quad \text{mit } k = \frac{2\pi}{h} = \frac{1}{K},$$

$$h\nu_{mn} = \varepsilon_{mn} = E_m - E_n = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right), \; m > n,$$

wie in der Bohrschen Theorie.

Der Ausdruck für s stellt also elektrische Schwingungen dar, unter zeitlicher Dämpfung mit der Dampfungskonstante β.

Der nächste Schritt betrifft die Angabe dieser Dämpfung und des Amplitudenfaktors q_0.

Durch Betrachtung der Ansätze

$$\beta^2 + (k s_m)^2 = \frac{V}{q} = p, \quad \frac{1}{2} p^2 = \Phi,$$

Φw als Φ-Strom, Integration der Gleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{d(\Phi w)}{dt} ds = d\Phi$$

haben wir für langsame Schwingungen $\beta = \frac{8\pi^2}{2 \cdot 3} \cdot \frac{e^2}{c \mu \lambda^2}$ gefunden, wo $\mu = \frac{2e^2}{3 \varrho c^2}$ die Masse des Elektrons und λ die Wellenlänge der Ausstrahlung bedeutet, während die Dämpfungskonstante für das Abklingen der elektrokinetischen Energie der genannten Schwingung gleich $\frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2}{c \mu \lambda^2}$ gefunden wurde, in Übereinstimmung mit der Maxwell-Lorentzschen Theorie und dem Bohrschen Korrespondenzprinzip. Für schnelle Schwingungen wurde

$$\beta = \frac{2\pi c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{4\pi e^2}{3 \mu c^2 \lambda}\right)^2\right)^{1/2}} - 1 \right\}^{1/2}$$

gefunden.

Durch Betrachtung des Verschiebungsstromes in bezug auf den Äquator des Elektrons wurde $q_0 = e \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)^{1/2}$ gefunden, e = Ladung des Elektrons.

Durch Diskussion der Erscheinungen auf Grundlage der Theorie der elektromagnetischen Bewegungsgröße wurde die von uns dargestellte Theorie als mit den Tatsachen des Comptoneffektes vereinbar gefunden, indem die Formeln von Compton und Debye auch mit wellentheoretischer Deutung dieser Theorie gemäß angewandt werden können.

Schließlich wurde durch die für schnelle Schwingungen aufgestellte Gleichung für β gezeigt, daß es eine Grenze höchster Schwingungszahl gibt. An dieser Grenze können keine kohärenten Wellenzüge vorkommen, sondern nur „halbe Wellenlängen". Es gibt also nach der angeführten Theorie einen allmählich (eigentlich Schritt für Schritt) stattfindenden Übergang von wenig gedämpften zu höchst möglich gedämpften Wellen der Strahlung.

Mit Ausnahme der Angabe der kinetischen Energie und der Bewegungsgröße beim Comptoneffekt haben wir in unseren Erörterungen nicht die Relativitätstheorie in Betracht gezogen. Tun wir dies, so erhalten wir die mathematische Beschreibung der feineren Züge der Strahlungserscheinungen, wie diese Erscheinungen in anschaulicher und schöner Weise besonders von Sommerfeld dargestellt worden sind.

Wie aus der gegebenen Darstellung klar hervorgeht, bricht die hier zur Prüfung aufgestellte Theorie mit der Vorstellung, daß die Elektrizität an den Volumelementen des Elektrons haftet, also mit der fundamentalen Voraussetzung der gewöhnlichen Elektronentheorie.[1]) Gewiß kann dies nicht ohne Bedenken geschehen: Es entsteht dadurch eine ganze Reihe schwieriger Fragen, die man in befriedigender Weise zu beantworten suchen muß. Hoffentlich wird sich bei eingehender Betrachtung der möglichen Vorgänge im Elektron und im umgebenden Felde zeigen, daß die vorstehende Theorie, durch die *Erfahrung* geprüft und mathematisch vollständiger (durch Vektoranalysis und Relativitätstheorie) behandelt, zur *Klärung* der sich aufdringenden Fragen beitragen wird. Denn M. Abraham hat gesagt[2]): „Für eine Theorie ist die Eroberung einer neuen Provinz stets ein Unternehmen, das nur der Erfolg rechtfertigen kann."

Oslo, den 19. Oktober 1926.

---

1) M. Abraham, Theorie der Elektrizität 2. S. 142. 1905.
2) A. a. O. S. 21.

(Eingegangen 23. Oktober 1926)

3. *Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren;* von *Ferdinand Schmidt* und *Wilhelm Zimmermann*

(Aus dem radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Einleitung

Bekanntlich hat zuerst Stokes eine Regel aufgestellt, die sich auf die Abhängigkeit der Wellenlänge des bei der Fluoreszenz ausgestrahlten Lichtes von der Wellenlänge der erregenden Strahlen bezieht. Die Regel sagt aus, daß das ausgesandte Licht langwelliger ist als das erregende Licht.

Bei den *Erdalkaliphosphoren* hat sich die Regel insofern bei allen Banden bewährt, als nirgends eine Dauer- oder Momentanerregungsstelle einen Gipfel hat, der längerwellig wäre als der zugehörige Bandenschwerpunkt. Allerdings kommen oft Bande und Dauer- oder Momentanerregung sehr nahe, manchmal greifen sie ineinander, niemals aber greifen sie übereinander hinaus.[1]) Die Frage, ob im Falle des Ineinandergreifens eine Verletzung der Stokesschen Regel eintritt, derart, daß die längsten Wellen der Erregungsverteilung die kürzesten der Bande erregen können, ist mehrfach untersucht worden.

Die erste einwandfreie Beobachtung dieser Art hat Hr. Lenard[2]) an der α-Bande des ZnSCu-Phosphors ausgeführt. Die *Momentanerregungsverteilung* dieser Bande geht tief in die Bande hinein, nämlich bis etwa 550 $\mu\mu$ (die grüne Hg-Linie, 546 $\mu\mu$, erregt noch), während der Schwerpunkt der Bande bei 515 $\mu\mu$ und ihr langwelliger Rand bei etwa 570 $\mu\mu$

1) P. Lenard u. V. Klatt, „Über die Erdalkaliphosphore", Ann. d. Phys. 15. S. 480. 1904 und P. Lenard, „Lichtemission", Ann. d. Phys. 31. S. 648 u. Tafel. 1910.

2) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung III", Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 8. S. 29, Fußnote 206, 1918.

liegen. „Erregt man diese Bande mit einfarbigem Licht, so leuchtet jedesmal nur derjenige Teil von ihr, welcher langwelliger ist als das erregende Licht.“ Die Beobachtung ist hier besonders erleichtert dadurch, daß *Momentanerregung* benutzt wird, die sowohl sofort anspricht als auch keinerlei vor Wiederholung der Beobachtung erst wieder zu beseitigende Nachwirkung hinterläßt.

Später findet Hr. Gudden[1]) eine Verletzung der Stokesschen Regel bei der α-Bande des Bi im CaS und SrS und bei der α-Bande des Cu im ZnS derart, daß kurzwelligere Teile der Banden als das verwendete einfarbige erregende Licht, das in der Hauptsache wohl der *Dauererregung* dieser Banden zugehört haben mag, ausgesandt werden. Zum gleichen Ergebnis an CaSBi α gelangt auf indirektem Wege Hr. Schmieder[2]), als er Messungen des Ökonomiekoeffizienten dieses Phosphors bei Erregung mit Licht ausführt. Hr. Schmieder findet, daß im Falle des Ineinandergreifens von Bande und Erregungsverteilung der gemessene Ökonomiekoeffizient stets mit dem aus dem Verhältnis der Lichtquanten des erregenden und emittierten Lichtes folgenden Wert übereinstimmt, was Ungültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet.[3])

Vergleicht man die Untersuchungen Hrn. Lenards mit denen der Herren Gudden und Schmieder, so findet man, daß der Widerspruch in ihren Endergebnissen wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der beobachteten Leuchtvorgänge bedingt ist. Hr. Lenard beobachtet im Momentanleuchten die Phosphore, d. h. ihre Momentanzentren[4]), die beiden anderen Herren im Nachleuchten, d. h. die Dauerzentren der Phosphore. Es scheint also, als ob die Stokessche Regel für die Momentanzentren der Phosphore gilt, für ihre Dauer-

1) B. Gudden, Phys. Ztschr. **24**. S. 465—467. 1923.

2) F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**. S. 414. 1925.

3) Zur Frage, inwiefern Messungen des Ökonomiekoeffizienten Auskunft über die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren geben können, vgl. P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung I“, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 5, S. 13 u. 14 und Fußnote 22. Eine wiederholte Darstellung der dort mitgeteilten Gedankengänge gibt F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**. S. 413 u. 414. 1925.

4) Über die Unterschiede zwischen den Momentan- und den Dauerzentren vergleiche den Schlußabschnitt dieser Veröffentlichung.

zentren aber nicht gilt. Die vorliegende Untersuchung ergibt eine volle Bestätigung dieser bemerkenswerten Schlußfolgerung.

Versuchsanordnung

Als Lichtquelle zur Erregung der Phosphore diente eine Quarzquecksilberlampe, die in einem lichtdichten Kasten untergebracht war. An der Vorderwand des Kastens war eine rechteckige Öffnung von 6·8 qcm Fläche angebracht. Vor die Öffnung wurden Lichtfilter gesetzt, die zum Aussondern der einzelnen Spektrallinien der Hg-Lampe dienten. Das Licht der Lampe durchsetzte diese Filter und wurde vermittelst einer großen Glaslinse und eines unter 45° zur Horizontalen geneigten Spiegels auf den auf einem elektrisch heizbaren Platinblech liegenden Phosphor geworfen. Das Banden-licht des Phosphors wurde mit einem Lumineszenz-Spektralphotometer nach Schmidt und Haensch beobachtet.

Zu den Beobachtungen wurden zwei verschiedene *Lichtfilter* benutzt. Sie waren aus Glas-, Gelatine- und Flüssigkeitsfiltern so zusammengestellt, daß der eine von ihnen nur die blaue Hg-Linie 435 $\mu\mu$, der andere nur die dunkelgrüne Hg-Linie 492 $\mu\mu$ hindurchließ. Bei jedem der beiden Lichtfilter wurde durch stundenlange photographische Aufnahmen des durchgelassenen Lichtes mit einem Quarzspektralapparat geprüft, ob alles falsche, kürzer- oder längerwellige Licht ausgeschaltet war.

Die Zusammensetzung der benutzten Lichtfilter war die folgende:

435 $\mu\mu$[1]): Verdünnte Kupferoxydammonlösung + blaues Glas + Kupfersulfatlösung + verdünnte Äskulinlösung.

492 $\mu\mu$: Verdünnte Kupferoxydammonlösung + dunkelgrüne Gelatine + Kupfersulfatlösung + verdünnte Äskulinlösung.

Die Kupfersulfatlösung diente zur Wegnahme des durch seine Ausleuchtung und Tilgung störenden Ultrarots, die Kupferoxydammonlösung in passender Verdünnung zur Wegnahme der gelbgrünen und roten Quecksilberlinien und die Äskulinlösung in passender Verdünnung zur Wegnahme des Glasultravioletts.

1) Den für diese Hg-Linie passenden Filter geben bereits P. Lenard, „Lichtabsorption", Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 13. S. 67. Tab. IX. 1914 und F. Schmieder, Ann. d. Phys. 77. S. 387. Tab. 1. 1925 an.

Die Beobachtung des Momentanleuchtens (Fluoreszenz) der Phosphore

Beobachtet wurden die Phosphore ZnSCu α, CaSCu α und SrSBi α. Zur Erregung der Phosphore wurde die dunkelgrüne Hg-Linie 492 μμ verwendet, die bei den benutzten Phosphoren außerhalb ihrer Dauererregungsverteilung, aber noch innerhalb ihrer Momentanerregungsverteilung liegt. Die Phosphore wurden also durch Licht dieser Wellenlänge nur zum Leuchten während der Erregung (Momentanleuchten, Fluoreszenz) gebracht; Nachleuchten zeigen sie bei dieser Art der Erregung nicht. Natürlich wurde diese Erscheinung sorgfältig geprüft. Jeder Phosphor wurde in verschiedenen Versuchen, zuweilen stundenlang mit dem Lichte der Linie 492 μμ bestrahlt. Darauf wurde das erregende Licht weggenommen und der Phosphor auf dem Heizblech schnell erhitzt. Der Phosphor blieb vollkommen dunkel. Während der Erregung aber zeigte er bei Betrachtung mit dem Spektralphotometer helles Bandenleuchten.

Bei den zu den Versuchen ausgewählten Phosphoren liegt die erregende Wellenlänge 492 μμ innerhalb ihrer Banden[1]), bei ZnSCu α und CaSCu α im kurzwelligen Ast der Bande, bei SrSBi α im langwelligen Ast der Bande.

Die Ergebnisse der Beobachtungen zeigt die Fig. 1. In ihr ist das im Spektralphotometer erscheinende Spektrum für jeden der untersuchten Phosphore bei zwei verschiedenen Erregungsarten gezeichnet, und zwar erstens, wenn der violette und ultraviolette Teil des Quecksilberspektrums unterhalb 492 μμ zur Erregung benutzt wurde, und zweitens, wenn nur die Linie 492 μμ den Phosphor erregte. Im ersten Falle erscheint die Bande des Phosphors in ihrer gesamten Ausdehnung im Spektrum, im zweiten Falle nur der Teil der Bande, der längerwellig ist als die erregende Linie 492 μμ.

Gegen die letzte Beobachtung könnte eingewendet werden, daß das Auge durch die helle erregende Linie geblendet ist und deshalb den kurzwelligen Teil der Bande nicht sieht. Um eine derartige Täuschung auszuschalten, haben wir den Okularspalt des Spektralphotometers so eingestellt, daß der langwellige Teil der Bande mitsamt der erregenden Linie abgeblendet war; wir haben aber keine Spur einer kurzwelligeren

1) Über die spektralen Lagen dieser Bande vgl. P. Lenard, „Lichtemission", Ann. d. Phys. 31. S. 667. 1910. Tafel.

Emission des Phosphors bei ausgeruhtem Auge entdecken können. Besonders gut läßt sich diese Beobachtung bei dem SrSBi α-Phosphor (vgl. Fig. 1) ausführen, bei dem bei Erregung mit 492 μμ der größte Teil der Bande einschließlich ihrer hellsten Stelle unsichtbar bleibt.

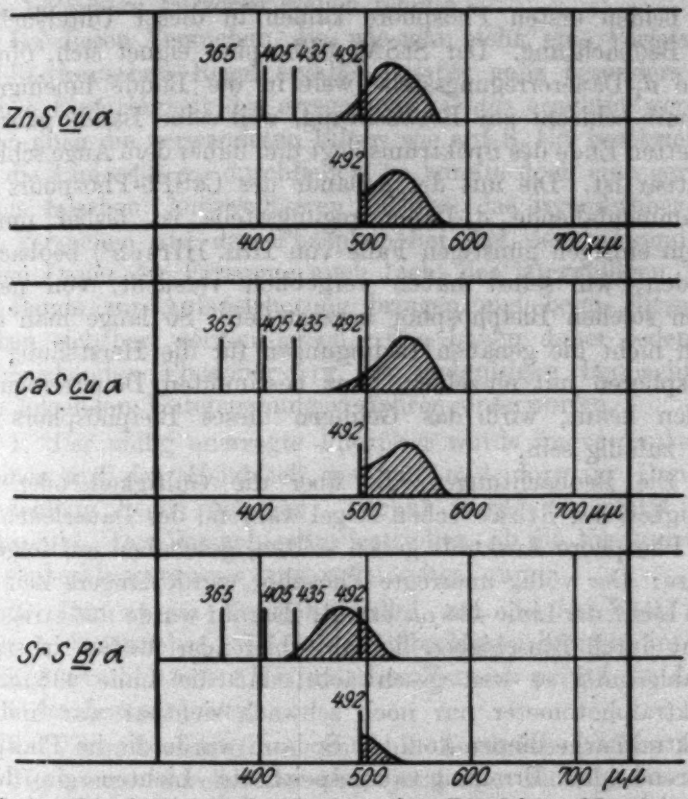


Fig. 1. Die Gültigkeit der Stokesschen Regel beim Momentanleuchten der Phosphore

Zusammenfassend können wir sagen, daß *bei Phosphoren im Momentanleuchten die Stokessche Regel in aller Strenge gilt*, in Bestätigung der schon eingangs mitgeteilten, an ZnSCu α gemachten Beobachtung Hrn. Lenards.[1])

1) Diese Beobachtung Hrn. Lenards und die oben beschriebenen Ergebnisse an ZnSCuα, stehen in einem auffallenden Gegensatz zu einer Beobachtung des Hrn. Gudden, der an demselben Phosphor bei „Momentanerregung" (vgl. Physik. Ztschr. 24. S. 466, Fig. 1, drittes Bild. 1923), Abweichungen von der Stokesschen Regel angegeben hat.

Die Beobachtung des Dauerleuchtens der Phosphore

Hier sind in Hinsicht der Stokesschen Regel nur die Phosphore zu verwenden, deren Dauererregungsverteilungen weit in die Banden hineingreifen. Als solche sind bisher bekannt: CaSBi α[1]), SrSBi α[1]), SrSAg β[2]) und CaSPb β.[2]) Nur die beiden ersten Phosphore kamen in dieser Untersuchung zur Beobachtung. Der SrSAg β-Phosphor eignet sich, obwohl seine d_1-Dauererregungsstelle weit in die Bande hineingreift, deshalb schlecht zur Beobachtung, weil seine Bande ganz am violetten Ende des Spektrums liegt und daher dem Auge schlecht sichtbar ist. Die mit der β-Bande des CaSPb-Phosphors fast zusammenfallende d_0-Dauererregungsstelle ist bisher nur in einem einzigen günstigen Falle von Hrn. Hirsch[2]) beobachtet worden; wir selbst haben vergeblich versucht, von neuem einen solchen Bleiphosphor herzustellen. So lange man eben noch nicht die genauen Bedingungen für die Herstellung von Phosphoren mit einzelnen, ganz bestimmten Dauererregungsstellen kennt, wird das Gelingen dieses Bleiphosphors nur rein zufällig sein.

Die Beobachtungen, die über die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Stokesschen Regel während des Dauerleuchtens der Phosphore Auskunft geben sollten, geschahen auf folgende Weise: Der völlig unerregte Phosphor wurde längere Zeit mit dem Licht der Linie 435 $\mu\mu$ erregt. Darauf wurde das erregende Licht durch Einschieben lichtabsorbierender Medien in seinen Strahlengang so weit geschwächt, daß die Linie 435 $\mu\mu$ im Spektralphotometer nur noch schwach sichtbar war und als Spektralmarke dienen konnte. Sodann wurde die im Phosphor während der Erregung aufgespeicherte Lichtenergie durch plötzliches starkes Erhitzen ausgetrieben und das dabei erfolgende helle Aufleuchten des Phosphors mit dem Spektralphotometer beobachtet. Dabei zeigte sich, daß der Phosphor Bandenlicht aussandte, das kurzwelliger war als die erregende Linie 435 $\mu\mu$.

Bei einer zweiten Beobachtungsart wurde der Phosphor auch mit Licht von der Wellenlänge 435 $\mu\mu$ erregt, aber noch während der Erregung der eine Schieber des Okularspalts im

1) P. Lenard, „Lichtemission", Ann. d. Phys. **31**. S. 667. 1910. Tafel.

2) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31 u. S. 17.

Spektralphotometer so eingestellt, daß er die Bande bis einschließlich der Linie 435 $\mu\mu$ abblendete. Darauf wurde wie in der ersten Beobachtungsart das erregende Licht weggenommen, ausgetrieben und die Emission des Phosphors beobachtet. Auch hier sahen wir deutlich, daß die Bande über die erregende Linie hinaus zu kürzeren Wellen reichte.

Bei diesen Versuchen, die, wie man sieht, eine Verletzung der Stokesschen Regel ergaben, mußte ganz besonders auf strenge Einfarbigkeit des erregenden Lichtes geachtet werden. Wenn auch die verwendeten Filter, wie auf S. 198 beschrieben, nur die Linie 435 $\mu\mu$ durchließen, so konnte doch eine geringe Menge falschen, kurzwelligeren Lichtes, das irgendwoher bei den Versuchen auf den Phosphor fiel, bei der notwendigen langen Dauer der Erregung auch Licht des kurzwelligen Teils der Bande zur Aufspeicherung bringen und beim Hitzeaustreiben sichtbar werden lassen. Wie haben daher jeden zu untersuchenden Phosphor vor der endgültigen Beobachtung dem folgenden Untersuchungsverfahren unterworfen.

1. Der völlig unerregte Phosphor wurde im verdunkelten Zimmer auf das Heizblech gestreut und dort im Dunkeln stundenlang liegen gelassen. Darauf wurde er erhitzt und beobachtet. Der Versuch sollte feststellen, ob die *Verdunkelung des Beobachtungsraumes* eine vollständige war.

2. Der zweite Versuch verlief auf gleiche Weise wie unter 1. beschrieben. Die Quecksilberlampe brannte in dem allseitig verschlossenen Kasten. Der Versuch prüfte die *Lichtdichte des Lampenkastens*.

3. Versuchsverlauf wie unter 2. beschrieben. Das Licht der Hg-Lampe durchsetzte aber jetzt die Flüssigkeits- und Glasfilter, die zur Aussonderung der Linie 435 $\mu\mu$ notwendig waren (vgl. S. 198) und wurde dann durch ein Stück undurchsichtigen Kartons aufgehalten. Der Versuch prüfte die *Lichtdichte des Filteraufbaues*.

Nachdem bei diesen Versuchen keine Spur eines Leuchtens des Phosphors zu sehen war, glaubten wir sicher zu sein, daß alles falsche erregende Licht bei den endgültigen Versuchen ausgeschaltet war.

Während der Erregung mit 435 $\mu\mu$ *bei gewöhnlicher Temperatur* des Phosphors war eine Überschreitung der Stokesschen Regel nicht sichtbar. Der Grund hierfür liegt darin,

daß das gleichzeitig mit dem Momentanleuchten vorhandene Dauerleuchten des Phosphors in der Regel viel zu schwach gegenüber dem hellen Momentanleuchten ist, um für das Auge wahrnehmbar zu sein. Nur durch Hitzeaustreiben kann es auch in diesem Falle sichtbar gemacht werden.

Die Beobachtungen waren am besten an CaSBi α ausführbar. Aber auch bei SrSBi α glauben wir eine Überschreitung der Stokesschen Regel beim Dauerleuchten bemerkt zu haben, nur konnten wir die Beobachtung an diesem Phosphor nicht mit der gleichen Sicherheit ausführen, wie an CaSBi α, weil die erregende Wellenlänge 435 $\mu\mu$ weit am kurzwelligen Ende der SrSBi α-Bande liegt und deshalb das Überlappungsgebiet der Bande nur sehr schmal ist.

Wir haben zusammenfassend das Ergebnis, daß *während des Nachleuchtens der Phosphore die Stokessche Regel überschritten wird* in Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten Beobachtungen des Hrn. Gudden.

Deutung der Ergebnisse

Das Hauptergebnis dieser Untersuchung liegt in der sicheren Feststellung der Tatsache, daß die Phosphore im Momentanleuchten und im Dauerleuchten sich grundverschieden in Hinsicht der Stokesschen Regel verhalten. Man wird nicht fehlgehen, die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten in der Verschiedenartigkeit der Phosphoreszenzzentren bei beiden Prozessen zu suchen. Für die Verschiedenartigkeit der Momentan- und der Dauerzentren sind mehrfache Nachweise vorhanden. So besitzen für dieselbe Bande die Momentanzentren eine ganz andere Erregungsverteilung[1]) wie die Dauerzentren; beide Zentrenarten verhalten sich grundverschieden gegenüber Temperatureinflüssen[2]); die Momentanzentren benötigen zu ihrer Ausbildung viel mehr Metall[3]) als die Dauerzentren usw. Nach der bewährten Lenardschen lichtelektrischen Theorie der Phosphoreszenz wird in den Momentanzentren das vom leuchtfähigen Atom oder Molekül während der Erregung abgetrennte Elektron augenblicklich

1) P. Lenard, „Lichtemission", Ann. d. Phys. 31. S. 647. 1910.
2) P. Lenard, a. a. O. S. 663 u. 671.
3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912 u. P. Lenard u. W. Haußer, „Abklingen", Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 12. S. 37f. 1912.

wieder zu diesem zurückkehren und Leuchten hervorrufen, in den Dauerzentren dagegen kann es eine Zeitlang von einem Nachbaratom festgehalten werden und dann erst zurückkehren. Im Momentanprozeß wird daher das Elektron keine Energie aus der Umgebung des leuchtfähigen Atoms oder Moleküls aufnehmen und mit höchstens der gleichen, niemals aber mit einer größeren Energie zurückkehren können als es bei der Erregung aufgenommen hat, was Gültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet. Beim Dauerprozeß verhält sich die Sache anders. Hier entfernt sich das Elektron weit von seinem Atom oder Molekül, dringt in die Kraftfelder der Nachbaratome ein, kann dort Energie aufnehmen und schließlich mit einem Überschuß an Energie zu seinem Mutteratom oder -molekül zurückkehren, was Ungültigkeit der Stokesschen Regel bedeutet. Der Überschuß an Energie des rückkehrenden Elektrons stammt dabei zweifellos aus dem Wärmeinhalt des Zentreninnern. Man kann sogar in Übereinstimmung mit den Anschauungen Hrn. Lenards[1]) vom „thermischen Überschuß" annehmen, daß nicht allein der Mehrbetrag an Energie, sondern die gesamte Energie zur Lichtemission dem Wärmeinhalt der Phosphoreszenzzentren entnommen wird. Dann führen aber unsere Ergebnisse über die Gültigkeit der Stokesschen Regel zu dem Schluß, daß *die Energie zur Lichtemission der Phosphore im Momentanleuchten (Fluoreszenz) von der absorbierten Lichtenergie stammt, im Dauerleuchten dagegen aus dem Wärmeinhalt der Zentren entnommen wird.*

Eine von dieser Anschauung abweichende Ansicht vertreten neuerdings die Herren Valentiner und Rößinger.[2]) Sie halten es für wahrscheinlich, daß die bei der Erregung absorbierte Energie auch den Mehrbetrag an Energie aufbringt, der für die Aussendung des antistokesschen Teils einer Fluoreszenzbande nötig ist. Sie schließen dies aus ihrem an Fluoreszeinlösungen erhaltenen Ergebnis, daß der Ökonomiekoeffizient stark abfällt, wenn Teile des erregten Fluoreszenzspektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht. Wir halten jedoch die Messungen der genannten Herren, die zu diesem Ergebnis führten, nicht für so sicher ausgeführt, um

1) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung I", Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 5. S. 11. 1917.

2) S. Valentiner u. M. Rößinger, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 81 f. 1926.

als Grundlage zur Aufstellung einer neuen Hypothese über die Energieverhältnisse bei der Absorption und Emission zu dienen. Was gegen die Ausführung ihrer Messungen des Ökonomiekoeffizienten geltend gemacht werden kann, ist in der Hauptsache dies, daß sie keine Trennung der erregenden Absorption von der Gesamtabsorption versuchen, sondern im Gegenteil von vornherein beide Begriffe gleichsetzen.[1]) Der schließlich erhaltene Ökonomiekoeffizient hat demgemäß lediglich summarische Bedeutung, vermag aber über die Energieverhältnisse bei den Elementarprozessen der Absorption und Emission keinen Aufschluß zu geben. Eines der wichtigsten Ergebnisse der in der Einleitung erwähnten Untersuchung Hrn. Schmieders ist die Unabhängigkeit des Ökonomiekoeffizienten der Phosphoreszenz davon, ob die erregende Wellenlänge einer Dauererregungsstelle angehört oder nicht. Ein Ökonomiekoeffizient der Phosphoreszenz im Sinne der Herren Valentiner und Rößinger dagegen würde ansteigen bzw. absinken, je nachdem das verwendete Licht mehr oder weniger gut erregend wirkt, und zwar um so ausgeprägter, je kleiner die erregende Absorption im Verhältnis zur Gesamtabsorption ist. Der Widerspruch in den beiden Ergebnissen ist als Hinweis darauf aufzufassen, daß erregende Absorption und Gesamtabsorption auch im Falle fluoreszierender Lösung nicht identische Begriffe sind und daß es erforderlich ist, die beiden Absorptionen erst zu trennen, bevor man an die Messung eines Ökonomiekoeffizienten herangehen kann. Die Trennungsnotwendigkeit liegt schon deshalb auf der Hand, weil jede fluoreszierende Lösung leicht auch absorbierende Moleküle enthalten kann, die an der Fluoreszenz gar nicht beteiligt sind.

Heidelberg, im Oktober 1926.

---

1) Die in der Arbeit gegebene Begründung dieser Annahme erscheint uns gänzlich unzureichend.

(Eingegangen 28. Oktober 1926)

4. *Durchgang von Wasserstoff durch Metalle: von G. Borelius und Sven Lindblom*

1. Einleitung

Es ist seit etwa 60 Jahren wohl bekannt, daß Wasserstoff von gewisse Metallen aufgenommen wird und durch sie diffundieren kann, und die Sache ist der Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen. Für die älteren dieser Untersuchungen gibt es gute Übersichten in Winkelmanns Handbuch der Physik und Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. Die Untersuchungen, die die wichtigsten quantitativen Resultate gegeben haben, werden wir in den folgenden Abschnitten angeben.

Man weiß aus diesen Untersuchungen einerseits, daß Pd, Pt, Fe, Ni und Cu bei hohen Temperaturen Wasserstoff durchdiffundieren lassen. Die Diffusion nimmt aber mit abnehmender Temperatur schnell ab, und man hat sie mit Ausnahme von Pd, das in seine Beziehungen zu dem Wasserstoff wie bekannt eine Sonderstellung einnimmt, im allgemeinen nicht unter 300° verfolgen können. Quantitative Gesetzmäßigkeiten dieses Wasserstoffdurchgangs sind nur für Pt oberhalb etwa 600° und für Pd bekannt. Andererseits weiß man aber auch, daß elektrolytisch oder chemisch ausgeschiedener Wasserstoff auch bei Zimmertemperatur durch Metalle diffundieren kann, man hat im Inneren von Eisenrohren, deren Außenseite bei Elektrolyse von Säure oder Kalilauge als Kathode gedient hat, Wasserstoffdrucke von 10 Atmosphären erreicht. Die quantitativen Gesetze dieses elektrolytischen Wasserstoffdurchgangs und seine Beziehungen zu den Gasdurchgang bei hohen Temperaturen sind aber noch wenig aufgeklärt worden.

Wir haben nun bei unseren Messungen versucht, die Kenntnis der quantitativen Gesetzmäßigkeiten des Wasserstoffdurchgangs nach verschiedenen Richtungen hin zu erweitern. Besonders haben wir die Messungen am Durchgange des Gases

auf möglichst tiefe Temperaturen, die elektrolytischen Messungen auf möglichst hohe Temperaturen auszudehnen versucht, um Beziehungen dieser Erscheinungen aufzusuchen.

Die Untersuchung hat gleichzeitig auch einen technischen Zweck verfolgt. In den neuen Kältemaschinen nach dem System Platen-Munters wird Wasserstoff unter ziemlich hohem Drucke eingeschlossen und es fragte sich, ob mit der Zeit erhebliche Wasserstoffmengen entweichen konnten. Die vorliegenden Messungen zeigen aber, daß keine Gefahr dieser Art vorhanden ist. Wir haben berechnen können[1]), daß eine solche Maschine, auch wenn sie ununterbrochen unter ungünstigeren Verhältnissen getrieben werden sollte, als die in Wirklichkeit vorkommenden, erst nach mehr als 180 Jahren eine Vermehrung seines Wasserstoffvorrats nötig haben sollte. Die Untersuchung ist von den Herstellern der genannten Kältemaschinen A. B. Elektrolux ökonomisch unterstützt worden.

2. Material und experimentelle Anordnungen

Der Wasserstoffdurchgang ist an einseitig geschlossenen Rohren gemessen worden. Die meisten Rohre hatten einen Durchmesser von etwa 1 cm und eine ursprüngliche Wandstärke von etwa 1,5 mm. Sie wurden einseitig mit einem eingeschweisten Pfropfen geschlossen, und wurden meistens in der Nähe des geschlossenen Endes auf eine Länge von 100 mm mehr oder weniger abgedreht. Der hauptsächliche Wasserstoffdurchgang geschah an diesen Stellen verminderter Wandstärke und der Durchgang durch die dickeren Teile kamen nur als Korrektionen in Betracht.

Die Eisenrohre waren von den Werken bei Storfors erhalten. Sie hielten teils 0,18 teils 0,30 Proz. C, und von jeder Art hatten wir zum Vergleich blankgezogene, angelassene und in verschiedener Weise geglühte Röhren. Die meisten Messungen sind jedoch an beinahe kohlefreien Röhren ausgeführt worden, die wir aus dem ursprünglichen durch anhaltende Wasserstoffdiffusion bei Temperaturen um 900° C erhielten. Die Röhren werden dabei außer von Kohle auch von einem großen Teile seines Gehalts an Schwefel (vielleicht auch von

1) G. Borelius u. S. Lindblom, Teknisk Tidskrift 56. H. 24. S. 41. 1926.

Phosphor) befreit.[1]) Die Nickelrohre waren aus Reinnickel der Berndörfer Metallwarenfabrik. Die Monelmetallrohre enthalten nach Angabe der Hersteller, International Nickel Co., 67 Proz. Ni, 28 Proz. Cu und 5 Proz. Fe, Mn und andere Metalle. Dazu untersuchten wir noch ein dünnes und dünnwandiges Palladium-Platinrohr (80 Proz. Pd, 20 Proz. Pt) von Heraeus in Hanau, von der Art, wie sie zur Regenerierung von Röntgenröhren oft benutzt werden.

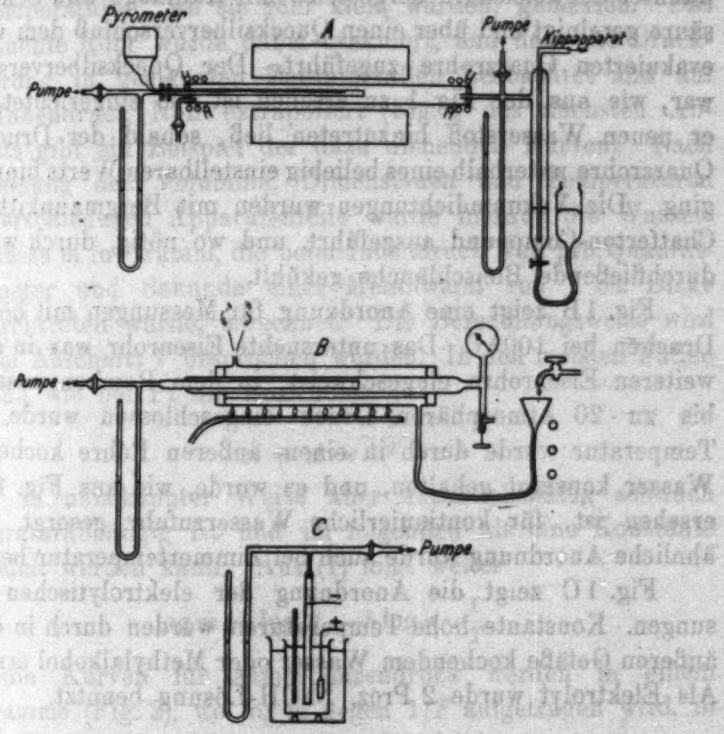


Fig. 1

Es wurden drei mehr wesentlich verschiedene experimentelle Anordnungen benutzt (Fig. 1 A, B und C). Wegen des zeitraubenden Charakters der meisten Messungen wurden aber von jeder zwei oder mehrere Exemplare benutzt.

Die Anordnung Fig. 1 A diente Messungen bei hohen Temperaturen und kleinen Drucken unterhalb oder bei Atmo-

1) G. Charpy u. S. Bonnerot, Compt. rend. 156. S. 394. 1913.

sphärendruck. Das Innere des Metallrohrs war mit einem Manometer in Verbindung und konnte mit einer guten Ölpumpe evakuiert werden. Die Temperaturmessung geschah mit einem im Innern des Rohres angebrachten Pt–PtRh-Thermoelemente. Das Metallrohr was auswendig von einem Quarz- oder Pytagorasrohr umgeben, zu dem das Gas zugeführt wurde, und das durch einen elektrischen Röhrenofen geheizt wurde. Der Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt, mit Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt und über einen Quecksilberverschluß dem vorher evakuierten Quarzrohre zugeführt. Der Quecksilberverschluß war, wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, so eingerichtet, daß er neuen Wasserstoff hinzutreten ließ, sobald der Druck im Quarzrohre unterhalb eines beliebig einstellbaren Werts hinunterging. Die Vakuumdichtungen wurden mit Bergmannkitt oder Chatterton-Compound ausgeführt, und wo nötig, durch wasserdurchfließende Bleischläuche gekühlt.

Fig. 1B zeigt eine Anordnung für Messungen mit höheren Drucken bei 100° C. Das untersuchte Eisenrohr war in einem weiteren Eisenrohre eingeschweist, in dem Bombenwasserstoff bis zu 20 Atmosphären Druck eingeschlossen wurde. Die Temperatur wurde durch in einem äußeren Rohre kochendem Wasser konstant gehalten, und es wurde, wie aus Fig. 1B zu ersehen ist, für kontinuierliche Wasserzufuhr gesorgt. Eine ähnliche Anordnung wurde auch bei Zimmertemperatur benutzt.

Fig. 1C zeigt die Anordnung der elektrolytischen Messungen. Konstante hohe Temperaturen wurden durch in einem äußeren Gefäße kochendem Wasser oder Methylalkohol erreicht. Als Elektrolyt wurde 2 Proz. NaOH-Lösung benutzt.

3. Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck

Aus früheren Messungen kennen wir die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs nur in einem einzigen Falle, nämlich für Platin zwischen etwa 600 und 1200° C. Richardson, Nicol und Parnell fanden hier die Temperaturabhängigkeit durch einen Faktor $e^{-b/T}$ (b eine Konstante, T die absolute Temperatur) bestimmt. Sie fügten zwar aus theoretischen Gründen noch einen Faktor $T^{1/2}$ hinzu. Teils wegen der Unsicherheit der Theorie, teils um die Schwierig-

keiten eines solchen Faktors neben dem ganz dominierenden $e^{-b/T}$ festzustellen, wollen wir bei der Wiedergabe ihrer Meßresultate im folgenden lieber den Faktor $T^{1/2}$ fortlassen, und den unter dieser Voraussetzung berechneten Wert $b = 9700$ angeben.

Wir haben nun bei 1 Atm. äußeren Wasserstoffdrucks an Eisen, Nickel, Monelmetall und Palladiumplatin die durchtretenden Gasmengen von etwa 600° oder 700° C hinab bis zu Temperaturen, wo sie sehr klein wurden, gemessen. Das untersuchte Rohr wurde dabei evakuiert, und dann die Drucksteigerung in geeigneten Zeitintervallen beobachtet und auf den Innendruck Null extrapoliert (Fig. 4 des nächsten Abschnitts gibt ein Beispiel der dazu dienenden Kurven). Nach Aufmessung der Volumina, Dimensionen und Temperaturen der verschiedenen Apparatenteile wurde hieraus die Wasserstoffmasse m in Gramm, die beim Innendruck Null pro Quadratzentimeter und Sekunde einer Metallwand von 1 cm Dicke hindurchtreten würde, berechnet. Die Berechnungsweise wird in dem Abschnitt 7 besprochen werden. In den meisten Fällen gilt nun wie bei Pt die Beziehung

$$m = A \cdot e^{-\frac{b}{T}}, \tag{1}$$

wo A in unbekannter Weise aber verhältnismäßig schwach temperaturabhängig ist und im folgenden als eine Konstante behandelt werden kann. Aus (1) folgt weiter

$$\log m = \log A - b \log e \cdot \frac{1}{T} \tag{2}$$

und die Kurven für Atmosphärendruck werden in einem Diagramme (Fig. 2). wo $\log m$ gegen $1/T$ aufgetragen wird, in weiten Temperaturgebieten zu geraden Linien.

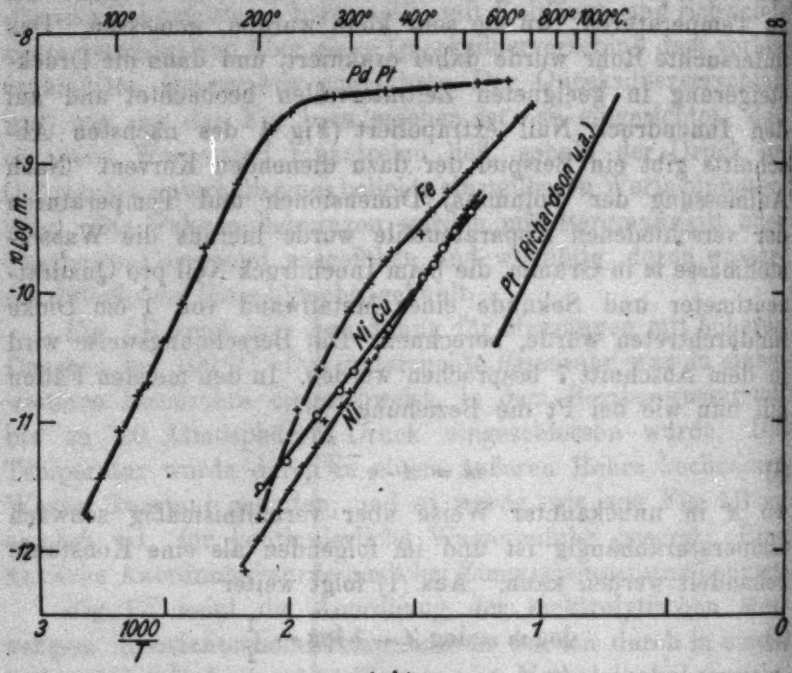
Aus den Kurven finden wir die folgenden Werte der Konstanten A [in g · cm/qcm · sec bei Atmosphärendruck] und b:

	$A \cdot 10^6$	b
Eisen	0,40	4700
Monelmetall	0,72	5800
Nickel	3,5	6900
Platin (Richardson u. a.) .	3,2	9700
Palladiumplatin unter 200° .	1 000 000	9600
„ über 200° „	0,06	400

Die Sonderstellung des Palladiums kommt hier deutlich zum Vorschein.

Betreffend den Untersuchungen der verschiedenen Metalle ist noch folgendes hervorzuheben:

Palladiumplatin. Die verschiedenen Temperaturgebiete wurden zu verschiedenen Zeiten wiederholt durchgemessen und die dabei erhaltenen Kurven waren alle der in der Fig. 2

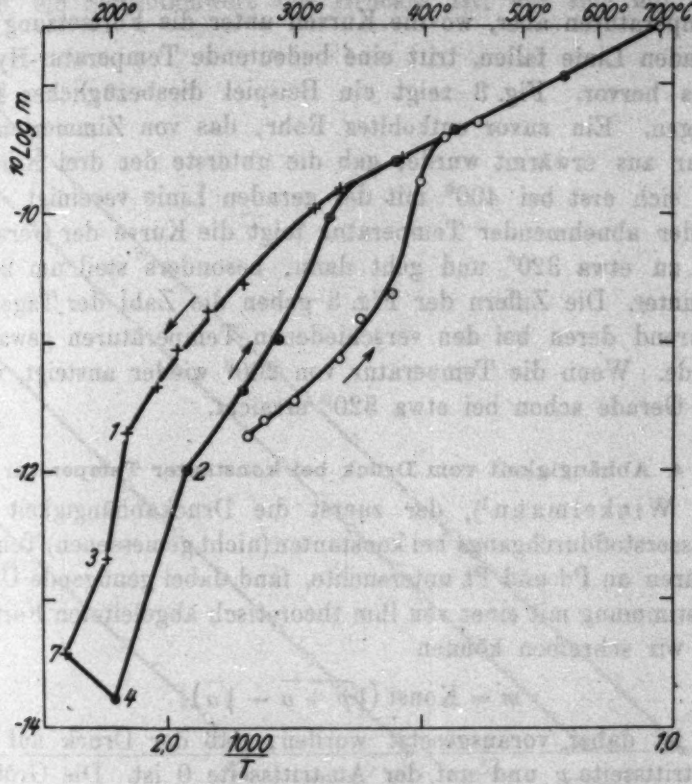


1 Atm.
Fig. 2

eingezeichneten parallel, lagen aber mehr oder weniger unterhalb derselben bis zu einer Einheit im logarithmischen Diagramme. Die Sache kann so gedeutet werden, daß in allen diesen Fällen nur ein Bruchteil, in einem Falle nur $^1/_{10}$ der Röhrenoberfläche durchlässig gewesen ist. Ramsay[1]) hat früher ähnliche Erfahrungen gemacht und dieselben Quecksilberbelegen zugeschrieben, die von Dämpfen aus dem Manometer herrühren sollten, und die durch Ausglühen wieder

1) W. Ramsay, Phil. mag. 38. S. 206. 1894.

entfernt werden konnten. Unsere Erfahrungen stehen dieser Deutung nicht entgegen. Die Kurve der Fig. 2 wurde mit einem neuen Rohrstück aufgenommen und unter solchen Bedingungen, daß der Wasserstoffstrom die ganze Zeit dem Hineindiffundieren der Quecksilberdämpfe im Rohre entgegenwirkte.



Eisen. 1 Atm.
Fig. 3

Monelmetall. Messungen bei zu- und abnehmender Temperatur gaben gut übereinstimmende Werte. Alle erhaltenen Werte sind in der Fig. 2 eingezeichnet.

Nickel. Zwei Rohrstücke mit den Wandstärken 0,7 und 1,0 mm bei der Abdrehung gaben sowohl bei steigenden wie fallenden Temperaturen m-Werte in gutem Anschluß an die in der Fig. 2 gezogenen Grade. Nur die Messungen an dem dickeren Rohre sind in der Figur angegeben.

Eisen. Wegen der entkohlenden Wirkung des Wasserstoffs wurden bei hohen Temperaturen konstante Verhältnisse erst nach weitgehender Entkohlung erreicht. Danach zeigte sich aber oberhalb etwa 400° ebenso gute Reproduzierbarkeit wie bei Nickel oder Monelmetall und auch verschiedene Eisenröhren gaben ausgezeichnet gute Übereinstimmung. Bei tieferen Temperaturen aber, wo die Kurven unter die Fortsetzung der geraden Linie fallen, tritt eine bedeutende Temperatur-Hysteresis hervor. Fig. 3 zeigt ein Beispiel diesbezüglicher Messungen. Ein zuvor entkohltes Rohr, das von Zimmertemperatur aus erwärmt wurde, gab die unterste der drei Kurven, die sich erst bei 400° mit der geraden Linie vereinigt. Mit wieder abnehmender Temperatur folgt die Kurve der Geraden bis zu etwa 320° und geht dann, besonders steil um 200°, hinunter. Die Ziffern der Fig. 3 geben die Zahl der Tage an, während deren bei den verschiedenen Temperaturen gewartet wurde. Wenn die Temperatur von 200° wieder ansteigt, wird die Gerade schon bei etwa 320° erreicht.

4. Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur

Winkelmann[1]), der zuerst die Druckabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs bei konstanten (nicht gemessenen) Temperaturen an Pd und Pt untersuchte, fand dabei genügende Übereinstimmung mit einer von ihm theoretisch abgeleiteten Formel, die wir schreiben können

$$m = \text{Konst}\,(\sqrt{p+a} - \sqrt{a}). \tag{3}$$

Es ist dabei vorausgesetzt worden, daß der Druck auf der Eintrittsseite p und auf der Austrittsseite 0 ist. Die Größe a war bei Pt ganz klein. Richardson, Nicol und Parnell[2]), die bei der schon erwähnten Untersuchung auch die Druckabhängigkeit untersuchten, fanden innerhalb der Versuchsfehler einfach

$$m = \text{Konst}\,\sqrt{p}, \tag{4}$$

d. h. daß a in der Winkelmannschen Formel gleich Null sein sollte, wenn auch die Messungen, wie Winkelmann

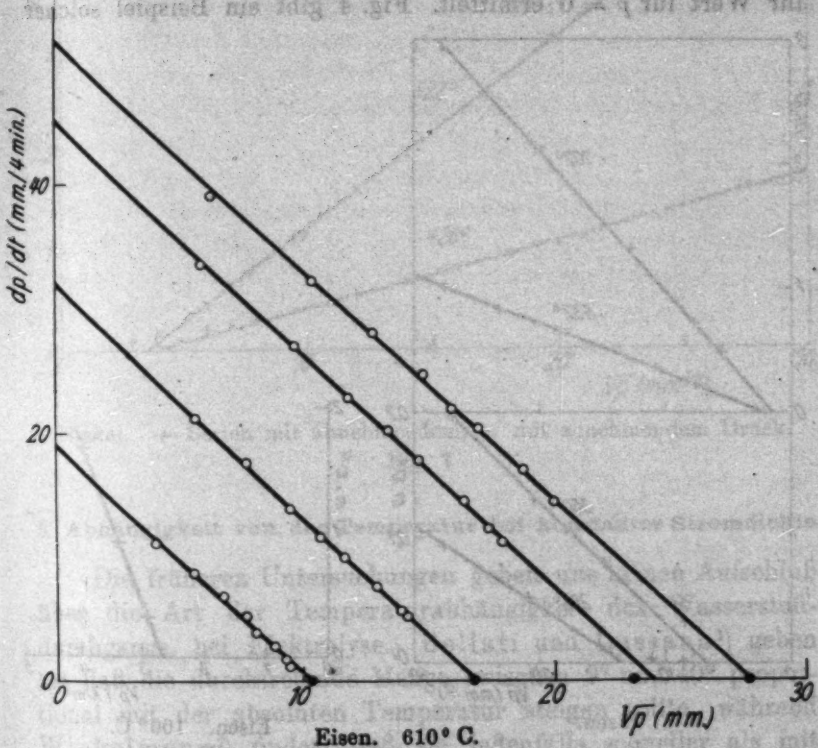
1) A. Winkelmann, Ann d Phys. 6. S. 104. 1901; 8. S. 388 1902.
2) O. W. Richardson, J. Nicol u. P. Parnell, Phil. Mag 8. S. 1. 1904.

später hervorgehoben hat[1]), mit einem kleinen positiven Wert von a noch besser befriedigt werden.

Unsere Messungen genügen nun am besten einer empirischen Formel

$$m = \text{Konst}\,(\sqrt{p} - \sqrt{p_i}) \tag{5}$$

wo p_i ein Schwellenwert des Druckes ist, der sich mit der



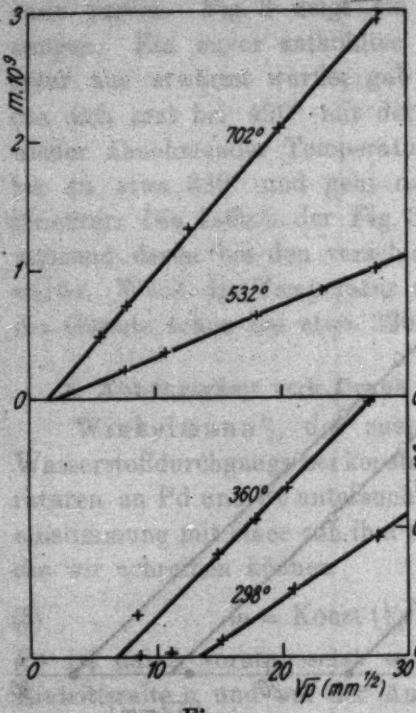
Eisen. 610° C.
Fig. 4

Temperatur ändert, und deren Natur später diskutiert werden soll. Für große Werte von $p:p_i$ nähert sich diese Formel der Richardsonschen, für mäßig große der Winkelmannschen, von der sie aber für p wenig größer als p_i abweicht. Für p nahe gleich oder kleiner als p_i gilt die Formel nicht mehr gut. m geht nicht scharf gegen Null und es treten auch

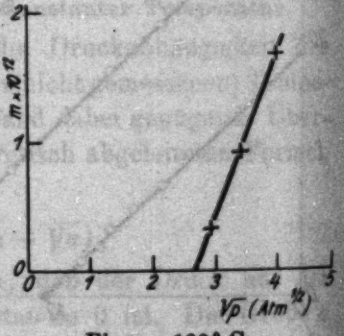
1) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 19. S. 1045. 1906.

allerlei Hysterisiserscheinungen auf, weshalb wir auf eine formelmäßige Darstellung verzichten müssen.

Bei der Prüfung der Druckabhängigkeit wurde im allgemeinen an der Außenseite des Rohres ein konstanter Druck gehalten, während das Innere evakuiert wurde und dann der Druck zu bestimmten Zeiten abgelesen. Die Drucksteigerung pro Zeiteinheit dp/dt wurde dann gegen p aufgetragen und ihr Wert für $p = 0$ ermittelt. Fig. 4 gibt ein Beispiel solcher



Eisen.
Fig. 5



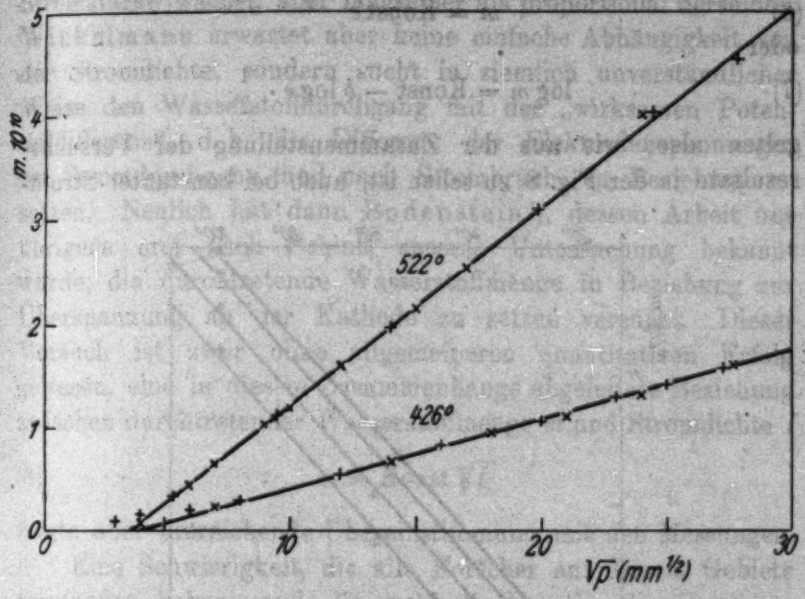
Eisen. 100° C.
Fig. 6

Kurven. Die gemessenen Außendrücke sind an der Abszissenachse vermerkt worden.

Die Figg. 5 und 6 geben m als Funktion der Wurzel aus dem Außendrucke. Sie zeigen die angenäherte Gültigkeit der Formel und geben die folgenden Schwellenwerte:

Entkohltes Eisen . .	bei 702°	p_i etwa	0,0012	Atm.
„	„ 532°	„	0,007	„
„	„ 360°	„	0,07	„
„	„ 298°	„	0,25	„
Eisen mit 0,30 Proz. C	„ 100°	„	8	„

Auch bei Nickel fanden wir, wie die Fig. 7 zeigt, die Gleichung (5) gut bestätigt.



Nickel. + Serien mit abnehmendem, × mit zunehmendem Druck.
Fig. 7

5. Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Stromdichte

Die früheren Untersuchungen geben uns keinen Aufschluß über die Art der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs, bei Elektrolyse. Bellati und Lussana[1]) geben an, daß die durchtretende Menge zwischen 9° und 40° proportional mit der absoluten Temperatur steigen sollte, während Winkelmann[2]) findet, daß sie jedenfalls schneller als mit der 5. Potenz der Temperatur ansteigt.

Unsere Messungen an einem entkohlten Eisenrohre mit vier verschiedenen Stromstärken bei drei Temperaturen (Zimmertemperatur 60° und 97°) gaben indessen das einfache Resultat, daß die Temperaturabhängigkeit bei konstanter Stromdichte dieselbe ist wie die Temperaturabhängigkeit bei konstantem

1) M. Bellati u. S. Lussana, Fortschr. d. Phys. 1. S. 371. 1891.
2) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 17. S. 591. 1905.

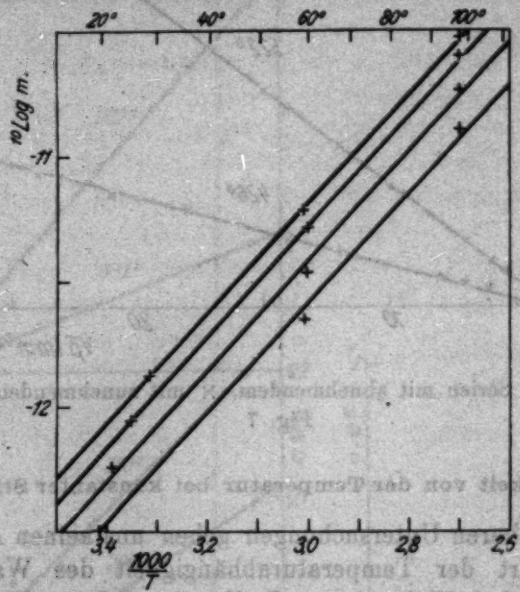
Drucke und hohen Temperaturen. Ähnliche Gleichungen wie (1) und (2)

$$m = \text{Konst}\, e^{-\frac{b}{T}} \cdot \tag{6}$$

oder

$$\log m = \text{Konst} - b \log e \cdot \frac{1}{T} \tag{7}$$

gelten also, wie aus der Zusammenstellung der Versuchsresultate in der Fig. 8 zu sehen ist, auch bei konstanter Strom-



Eisen. Elektrolyse bei 0,0075, 0,015, 0,030 und 0,045 Amp./cm². Fig. 8

dichte. Die Größe b ist dabei innerhalb der Versuchsfehler gleich der bei hohen Temperaturen an ähnlichen Rohren gefundene. Die Neigung der Geraden der Fig. 7 gibt $b = 4550$, während im Abschnitt 3 auf Grund der Messungen bei hohen Temperaturen b zu 4700 angegeben wurde.

6. Abhängigkeit von der Stromdichte bei konstanter Temperatur

Bellati und Lussana und später Winkelmann haben die Abhängigkeit der bei Elektrolyse durchtretenden Wasserstoffmengen von der Stromstärke untersucht, ohne jedoch eine

formelmäßige Beziehung dieser Größen angeben zu können. Winkelmann findet, daß die durchtretende Menge mit der Stromstärke wächst, aber langsamer als proportional derselben. Winkelmann erwartet aber keine einfache Abhängigkeit von der Stromdichte, sondern sucht in ziemlich unverständlicher Weise den Wasserstoffdurchgang mit der „wirksamen Potentialdifferenz", d. h. die Differenz der Elektrodenspannungen bei Stromdurchgang und nach Strombruch, in Beziehung zu setzen. Neulich hat dann Bodenstein[1]), dessen Arbeit uns übrigens erst nach Schluß unserer Untersuchung bekannt wurde, die durchtretende Wasserstoffmenge in Beziehung zur Überspannung an der Kathode zu setzen versucht. Dieser Versuch ist zwar ohne allgemeineren quantitativen Erfolg gewesen, eine in diesem Zusammenhange abgeleitete Beziehung zwischen durchtretender Wasserstoffmenge m und Stromdichte I

$$m = \text{Konst}\sqrt{I} \tag{8}$$

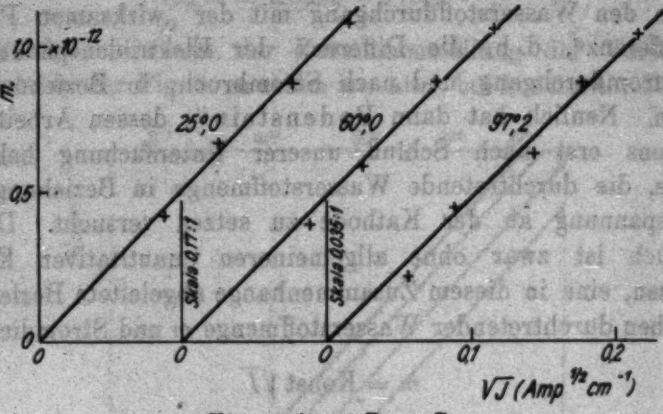
zeigte aber hinreichende Übereinstimmung mit den Messungen.

Eine Schwierigkeit, die alle Forscher auf diesem Gebiete empfunden haben, und die wohl die Ursache dazu gewesen ist, daß die Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte nicht früher gefunden ist, ist die zeitliche Veränderlichkeit der Erscheinungen, die durch chemische Änderungen an der Kathodenoberfläche, vielleicht auch durch Änderungen im Innern des Metalles beim Wasserstoffdurchgang hervorgerufen werden. Dazu kommt, daß die Diffusion bei Zimmertemperatur erst mehrere Stunden oder Tage nach einer Änderung der Stromstärke stationär wird. Natürlich sind auch wir diesen Schwierigkeiten begegnet, und es ist notwendig gewesen, Versuchsreihen mit abwechselnd zu- und abnehmenden Stromstärken über mehrere Wochen auszudehnen, um aus ihnen eine Einzelreihe mit hinreichender Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Werte bei denselben Stromdichten für die Prüfung der Abhängigkeit von der Stromdichte ausnehmen zu können. Viel bequemer und auch sicherer sind die elektrolytischen Messungen bei höheren Temperaturen, wo die stationären Zustände viel schneller erreicht werden.

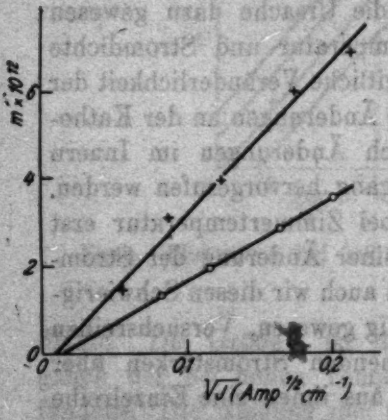
1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 28. S. 517. 1922.

Unsere Messungen gaben nun eine der Druckabhängigkeit (5) ganz analoge Abhängigkeit von der Stromdichte I bei konstanter Temperatur, nämlich

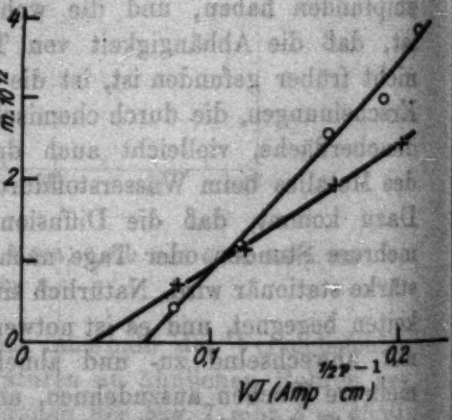
$$m = \text{Konst}\,(\sqrt{I} - \sqrt{I_t}), \tag{9}$$



Eisen mit 0,0 Proz. C.
Fig. 9



Eisen mit 0,18 Proz. C,
+ blankgezogen, ○ geglüht
Fig. 10



Eisen mit 0,30 Proz. C, ○ blankgezogen,
+ geglüht
Fig. 11

wo I_t ein Schwellenwert der Stromdichte ist. Fig. 9 zeigt dieselben Messungen, die der Fig. 8 zugrunde lagen, in m–$\sqrt{I}$-Diagrammen dargestellt. Die Messungen um 25° und 60° sind mit Hilfe der aus dem vorigen Abschnitt bekannten Tempe-

raturabhängigkeit zu diesen Temperaturen korrigiert worden. Die Punkte schließen sich durch Origo gehende gerade Linien an. Der Schwellenwert ist jedenfalls so klein, daß er nicht mit der erreichten Meßgenauigkeit von Null getrennt werden kann. Diese Messungen bezogen sich auf ein entkohltes Eisenrohr. Fig. 10 bezieht sich auf Messungen an zwei verschiedenen Rohren aus Eisen mit 0,18 Proz. C, und Fig. 11 an zwei Rohren mit 0,30 Proz. C. Die Existenz eines Schwellenwertes kommt im letzten Falle deutlich zum Vorschein.

7. Abhängigkeit von den Rohrdimensionen

Unter Voraussetzung, daß wir gewöhnliche Diffusion des Wasserstoffs durch ein Metall haben, berechnen wir die Masse M, die durch eine Fläche A in der Zeit t bei dem zu A senkrechten Konzentrationsgradient dc/dx hindurchtritt zu

$$M = \eta A t \frac{dc}{dx}, \tag{10}$$

wo η die Diffusionskonstante bezeichnet. Für ein Rohr mit der Länge l, dem äußeren Durchmesser d_1, dem inneren d_2 und mit den Konzentrationen c_1 und c_2 an den äußeren und inneren Oberflächen erhalten wir daraus die durchtretende Masse

$$M = \eta \frac{2\pi l t (c_1 - c_2)}{\log \frac{d_1}{d_2}}. \tag{11}$$

Die wiederholt zur Darstellung unserer Resultate benutzte Größe m, d. h. die Masse in Gramm, die durch eine 1 cm dicke Platte pro Quadratzentimeter und Sekunde hindurchtreten würde, wenn die Konzentration an der einen Seite c, an der anderen 0 wäre, ist nun

$$m = \eta c \tag{12}$$

und wir finden, wenn wir (12) mit (11), worin $c_1 = c$ und $c_2 = 0$ gesetzt werden, kombinieren

$$m = \frac{M \log \frac{d_1}{d_2}}{2\pi l t}. \tag{13}$$

Diese Gleichung haben wir bei der Berechnung der m-Werte aus den Messungen benutzt, und es fragt sich, ob die gemachten Voraussetzungen auch gültig sind.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß wir durch die Wände der untersuchten Rohre eine wirkliche Diffusion gehabt haben und nicht eine Strömung durch feine Löcher oder dergleichen. Die Abhängigkeit der durchtretenden Gasmenge von Druck und Temperatur würde im letzteren Falle eine ganz andere als die gefundene gewesen sein. Es ist in diesem Zusammenhange auch zu erwähnen, daß Nernst und Lessing[1]) bei Eisen, und Schmidt und Lücke[2]) auch bei Platin aus Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf des Gasdurchgangs bei Elektrolyse auf eine wirkliche Diffusion geschlossen haben.

Dagegen ist nicht ohne weiteres sicher, daß die Konzentrationen bei den Rohroberflächen die den äußeren Drucken p_1 und p_2 entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen sind, die nach Sieverts (vgl. Abschn. 10)

$$c_1 = k\sqrt{p_1} \quad \text{und} \quad c_2 = k\sqrt{p_2}, \tag{14}$$

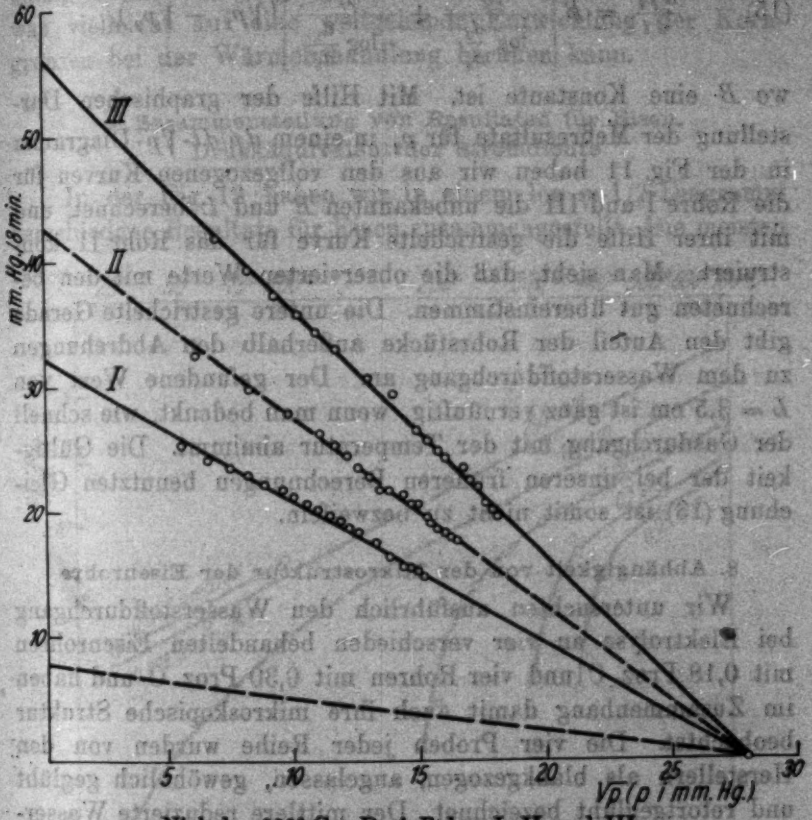
wo k eine Konstante ist, sein sollen. Es könnte auch sein, daß sie von der Diffusion beeinflußt, und so von den Rohrdimensionen abhängig seien. Die Abhängigkeit der durchtretenden Menge von den Rohrdimensionen würde in diesem Falle eine andere sein, als die, mit der wir gerechnet haben. Es schien uns deshalb erwünscht, die benutzten Gleichungen bei großem Wasserstoffdurchgang zu prüfen. Die Prüfung wurde an drei Nickelrohren bei 600° vorgenommen. Die drei Rohre waren von demselben Stück abgeschnitten und hatten ursprünglich dieselben Dimensionen. Zwei von ihnen wurden aber in der Nähe der geschlossenen Enden auf eine Länge von 100 mm teilweise abgedreht, und die Dimensionen der drei Rohre waren bei der Messung:

		I	II	III
Äußerer Durchmesser	d_1	12,90	12,98	12,99
Äußerer Durchmesser bei der Abdrehung	d_2	12,90	11,98	11,83
Innerer Durchmesser	d_3	9,90	9,89	9,89

Die gefährlichste Fehlerquelle bei einer solchen Prüfung liegt in dem großen Einfluß kleiner Temperaturdifferenzen zwischen

1) W. Nernst u. A. Lessing, Göttinger Nachr. 1902. S. 146.
2) G. C. Schmidt u. Th. Lücke, Zeitschr. f. Phys. 8. S. 152. 1922.

den Rohren. Sie wurde so beseitigt, daß die drei Rohre aneinander gelegt und mit umwundenen Nickeldrähten fest aneinander gedrückt wurden. Sie waren außen von Wasserstoff unter Atmosphärendruck umgeben und jedes konnte evakuiert und mit dem Manometer verbunden werden. Die Anordnung



Nickel. 600° C. Drei Rohre I, II und III.
Fig. 12

war sonst ähnlich die der Fig. 1A. Bei den Abdrehungen dürfte die Temperatur ziemlich konstant 600° gewesen sein. Außerdem ragten von den Rohren noch etwa 11 cm in den Ofen hinein und noch etwa 10 cm befanden sich in dem wasserstoffgefüllten Quarzrohre. In diesen Teilen ging die Temperatur auf Zimmertemperatur hinunter. Die hier durch ein Längenelement dl des Rohres durchtretende Wasserstoffmenge im

Verhältnis zu der, die bei 600° durchtreten würde, bezeichnen wir mit α und das Integral von $\alpha\, dl$ über diesen Rohrteilen mit L. Die der pro Sekunde durchtretenden Wasserstoffmenge proportionale Drucksteigerung berechnet sich dann gemäß (13) und (14) zu

$$(15) \qquad \frac{dp_2}{dt} = B\left[\frac{10}{\log\frac{d_2}{d_3}} + \frac{L}{\log\frac{d_1}{d_3}}\right](\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}),$$

wo B eine Konstante ist. Mit Hilfe der graphischen Darstellung der Meßresultate für p_2 in einem dp/dt-$\sqrt{p}$-Diagramm in der Fig. 11 haben wir aus den vollgezogenen Kurven für die Rohre I und III die unbekannten B und L berechnet, und mit ihrer Hilfe die gestrichelte Kurve für das Rohr II konstruiert. Man sieht, daß die observierten Werte mit den berechneten gut übereinstimmen. Die untere gestrichelte Gerade gibt den Anteil der Rohrstücke außerhalb den Abdrehungen zu dem Wasserstoffdurchgang an. Der gefundene Wert von $L = 3{,}5$ cm ist ganz vernünftig, wenn man bedenkt, wie schnell der Gasdurchgang mit der Temperatur abnimmt. Die Gültigkeit der bei unseren früheren Berechnungen benutzten Gleichung (13) ist somit nicht zu bezweifeln.

8. Abhängigkeit von der Mikrostruktur der Eisenrohre

Wir untersuchten ausführlich den Wasserstoffdurchgang bei Elektrolyse an vier verschieden behandelten Eisenrohren mit 0,18 Proz. C und vier Rohren mit 0,30 Proz. C und haben im Zusammenhang damit auch ihre mikroskopische Struktur beobachtet. Die vier Proben jeder Reihe wurden von den Herstellern als blankgezogen, angelassen, gewöhnlich geglüht und retortgeglüht bezeichnet. Der mittlere reduzierte Wasserstoffdurchgang bei 0,03 Amp/qcm war in beiden Reihen am größten in den blankgezogenen Proben, wo die Karbidkörner am meisten gleichverteilt lagen, und schien in den übrigen Proben um so kleiner zu sein, je mehr sich der Karbid bei der Wärmebehandlung um den Kristallitengrenzen angesammelt hatte, eine Beobachtung, der wir jedoch keine allzugroße Bedeutung zuschreiben dürfen. Die auf gleichen Rohrdimensionen reduzierten Vergleichszahlen waren in gutdünklichem Maß wie folgt:

0,18 Proz. C . . .	100	82	44	12
0,30 „ „ . . .	53	43	39	23

wo die blankgezogenen Proben an der Spitze stehen.

Die entkohlten Rohre, deren Kohlegehalt mikroskopisch weniger als 0,04 Proz. beurteilt wurde, zeigten einen verhältnismäßig kleinen Durchgang mit einer Vergleichszahl um 15, was vielleicht auf eine weitgehende Entwicklung der Korngrenzen bei der Wärmebehandlung beruhen kann.

9. Zusammenstellung von Resultaten für Eisen. Druckäquivalent der Stromdichte

In der Fig. 13 haben wir in einem log m-$1/T$-Diagramm verschiedene Resultate für Eisen zusammengestellt. Die meisten

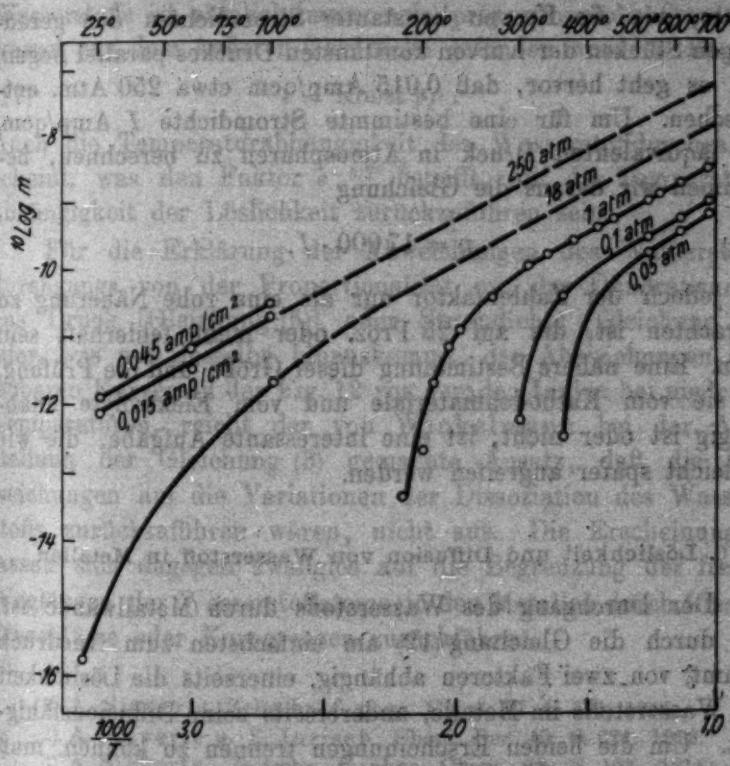


Fig. 13

sind schon erwähnten Versuchsreihen entnommen. Der Punkt bei Zimmertemperatur und 18 Atm. wurde mit einer Anord-

nung, ähnlich der in Fig. 1B, aus Messungen erhalten, die wegen der Kleinheit der durchtretenden Gasmengen über $^1/_2$ Jahr ausgedehnt werden müßten. Mit Ausnahme der 18-Atmosphärenkurve, deren Punkt bei Zimmertemperatur an einem Rohr mit 0,18 Pro. C und deren Punkt bei 100° an einem Rohr mit 0,30 Proz. C erhalten ist, gelten die Kurven entkohlter Eisenrohre. Man sieht am Diagramme wie die Kurven konstanten Druckes bei hohen Temperaturen und Drucken geradlinig gehen, aber mit abnehmenden Temperaturen, wenn die Schwellenwerte anwachsen und sich den gegebenen Druckwerten nähern, unter den Geraden hinabweichen. In der Fig. 13 sind nur die oberen Zweige der hier auftretenden Hysteresisschleifen eingezeichnet. Man sieht weiter, wie die Kurven konstanter Stromdichten den geradlinigen Stücken der Kurven konstansten Druckes parallel liegen, und es geht hervor, daß 0,015 Amp/qcm etwa 250 Atm. entsprechen. Um für eine bestimmte Stromdichte I Amp/qcm, den äquivalenten Druck in Atmosphären zu berechnen, bekommen wir daraus die Gleichung

$$p = 17000 \cdot I, \tag{16}$$

wo jedoch der Zahlenfaktor nur als eine rohe Näherung zu betrachten ist, die auf 25 Proz. oder mehr fehlerhaft sein kann. Eine nähere Bestimmung dieser Größe und die Prüfung, ob sie vom Kathodenmateriale und vom Elektrolyte unabhängig ist oder nicht, ist eine interessante Aufgabe, die wir vielleicht später angreifen werden.

10. Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen

Der Durchgang des Wasserstoffs durch Metallwände ist, wie durch die Gleichung (12) am einfachsten zum Ausdruck kommt, von zwei Faktoren abhängig, einerseits die Löslichkeit des Wasserstoffs im Metalle, andererseits seine Diffusionsfähigkeit. Um die beiden Erscheinungen trennen zu können, muß man neben den Durchgang noch die Löslichkeit kennen. In der Tat hat man auch schon weitgehende Kenntnisse der Löslichkeit, besonders durch die umfassenden und genauen Untersuchungen von Sieverts und seinen vielen Mitarbeitern

an Cu, Fe, Ni[1]), Pt[2]), Pd[3]) und verschiedenen Pd-Legierungen[4]) bei hohen Temperaturen und die Untersuchung von Roozeboom und Hoitsema[5]) an Pd bei verhältnismäßig niederen Temperaturen. Die Zusammenstellung unserer Resultate mit denen von Sieverts hat indessen zu neuen Gesichtspunkten auch betreffs der Löslichkeit geführt, und der eine von uns beabsichtigt diese Fragen in einer späteren Arbeit zu entwickeln. Hier soll deshalb nur ganz kurz eine vorläufige Mitteilung der Resultate gegeben werden.

Die angenäherte Proportionalität des Wasserstoffdurchgangs mit der Quadratwurzel aus dem Drucke bei genügend hohen Drucken und Temperaturen ist auf die Löslichkeit zurückzuführen. Die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Wasserstoffs ist nämlich immer nahe proportional der Quadratwurzel aus dem äußeren Gasdrucke gefunden worden. Es gilt

$$c = \text{Konst}\sqrt{p}\,. \tag{17}$$

Auch die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffdurchgangs scheint, was den Faktor $e^{-b/T}$ betrifft, auf die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zurückzuführen sein.

Für die Erklärung der Abweichungen des Wasserstoffdurchgangs von der Proportionalität mit der Quadratwurzel aus Druck [Gleichung (5)] oder Stromdichte [Gleichung (9)] oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Abweichungen der isobaren Kurven in der Fig. 12 von geraden Linien bei niederen Temperaturen, reicht der von Winkelmann bei der Aufstellung der Gleichung (3) gemachte Ansatz, daß die Abweichungen auf die Variationen der Dissoziation des Wasserstoffs zurückzuführen wären, nicht aus. Die Erscheinungen lassen sich dagegen zwanglos auf die Begrenzung der freien Weglängen der Wasserstoffatome in den Metallen durch fremde Einschlüsse oder Korngrenzen zurückführen.

---

1) A. Sieverts, Zeitschr. f. phys. Chem. 77. S. 591. 1911.

2) A. Sieverts u. E. Jurisch, Chem. Ber. 45 S. 221. 1912.

3) A. Sieverts, Zeitschr. f. phys. Chem. 88. S. 103. 1914; 88. S. 451. 1914.

4) A. Sieverts, E. Jurisch u. A. Metz, Zeitschr. anorg. Chem. 17. S. 1. 1895.

5) C. Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. S. 1. 1895.

11. Die Aufnahme von Wasserstoff aus dem umgebenden Gas

Zur Erklärung der Proportionalität der Löslichkeit mit der Quadratwurzel aus dem Gasdrucke ist allgemein angenommen worden, daß der Wasserstoff im Metalle weitgehend dissoziiert ist, und daß sich gemäß dem Verteilungsgesetz von Nernst Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und molekularem Wasserstoff in den Metall- und Gasphasen einstellt. Diese Auffassung wird in der schon angekündigten nächsten Veröffentlichung weitere Stütze finden. Hier wollen wir aber die weitergehende Frage behandeln, ob der Wasserstoff, der in das Metall aufgenommen wird, überwiegend von den an der Oberfläche anstoßenden Wasserstoffatomen, die durch die thermische Dissoziation im Gase schon vorhanden sind, herrührt, oder überwiegend von Molekülen, die erst an der Oberfläche oder im Metalle dissoziieren. Im ersten Falle muß die pro Sekunde und Quadratzentimeter aufgenommene Menge v proportional mit $\sqrt{p}$ sein und die abgegebene Menge bei Gleichgewicht ebenso groß und, um die Gleichung (17) zu erfüllen, mit c proportional sein. Es gilt somit wenn k_1 und k_2 konstante Größen sind

$$v = k_1 c = k_2 \sqrt{p}. \tag{18}$$

Im zweiten Falle müßte aus ähnlichen Gründen

$$v = k_3 c^2 = k_4 p \tag{19}$$

sein.

Wir können nun diese Frage für nicht besonders hohe Temperaturen zugunsten der zweiten Auffassung beantworten. Die Zahl der im Gase vorhandenen Atome reicht nämlich bei mäßigen Temperaturen bei weitem nicht aus, um den beobachteten Wasserstoffdurchgang zu erklären. Die Masse der Wasserstoffatome, die an die Oberfläche stoßen, berechnet sich gemäß der kinetischen Gastheorie angenähert zu

$$v = \sqrt{\frac{1}{2\pi R T}} \cdot p' \cdot 1333 \text{ g/qcm} \cdot \text{sec}, \tag{20}$$

wo R die Gaskonstante $83 \cdot 10^6$ ist und p' der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs in mm Hg. Nach Langmuir[1]) können wir nun p' aus dem Gasdruck p nach der Gleichung

1) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 37. S. 417. 1915; 38. S. 1145. 1916.

$$\frac{p'^2}{p} = 10^{7{,}77 - \frac{19700}{T}} \tag{21}$$

berechnen und finden z. B. bei $p = 760$ und bei 200° C ($T = 473$) $v = 1{,}5 \cdot 10^{-19}$, während wir unter denselben Bedingungen bei millimeterdicken Nickelrohren einen Transport von 10^{-11} und bei dünnen Palladium–Platinrohren sogar einen Transport von 10^{-8} g/qcm · sec gemessen haben.

Bei nicht zu hohen Temperaturen gilt somit die Gleichgewichtsgleichung (19) und ihr erstes Glied zeigt, daß der Wasserstoff das Metall überwiegend in der Form von Molekülen verläßt. Die austretende Menge ist nämlich proportional mit c^2, d. h. mit der Molekülkonzentration in dem Metalle oder mit der Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen zweier Atome. Die Bildung der austretenden Moleküle geschieht dabei nicht notwendig im Innern des Metalls, sie kann vielleicht teilweise oder sogar überwiegend an der Oberfläche vor sich gehen. Diese Auffassung, daß der Wasserstoff bei niederen Temperaturen hauptsächlich als Moleküle in der Gasphase austreten, während an der Metalloberfläche Wasserstoffatome vorhanden sein können, scheint auch am besten geeignet zu sein die Resultate einer von Bodenstein[1]) vorgenommenen chemischen Prüfung der Natur des austretenden Wasserstoffs zu erklären.

12. Die Aufnahme von Wasserstoff bei der Elektrolyse

Die Erfahrungen bei dem Durchgang von Wasserstoff durch Metalle bei hohen Temperaturen haben gelehrt, daß die durchtretende Menge der inneren Konzentrationsgefälle proportional ist, und wir schließen dann aus den Resultaten der elektrolytischen Messungen [Gleichung (9)], daß die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs in dem Metalle angenähert proportional mit der Quadratwurzel aus der Stromdichte ist, d. h.

$$c = \text{Konst}\sqrt{I}\,. \tag{22}$$

Um diese Beziehung zu erklären, findet Bodenstein[2]) es notwendig anzunehmen, so wie es auch Tafel in seiner

1) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 28. S. 517. 1922.
2) a. a. O.

Theorie der Überspannung gemacht, daß bei der Elektrolyse primär Wasserstoffatome ausscheiden, die sich nicht momentan zu Molekülen vereinigen. Er berechnet dann, daß die Konzentration der Wasserstoffatome in einem Punkt in der Lösung in der Nähe der Oberfläche mit $\sqrt{I}$ proportional sein soll und das Gleichgewicht der Wasserstoffatome in dem Metalle mit denen in der Lösung gibt die obige Gleichung. Die Gleichheit des Transports aus und in das Metall müßte in diesem Falle um die Gleichung (22) zu erfüllen,

$$v = k_5 c = k_6 \sqrt{I} \tag{23}$$

geschrieben werden, wo k_5 und k_6 Konstanten sind.

Diese Erklärung enthält aber außer der bis jetzt von keinen Erfahrungen gestützten Annahme von freien Wasserstoffatomen in der Lösung noch zwei Hypothesen, die uns wenig wahrscheinlich erscheinen. Erstens müßten die Wasserstoffatome nicht vorzugsweise bei der Bildung an der Oberfläche in das Metall eintreten, denn dann müßte $v \sim I$ sein, sondern vorzugsweise erst bei den darauffolgenden, durch die Wärmebewegungen hervorgerufenen Stößen gegen die Metalloberfläche absorbiert werden. Zweitens müßte der Wasserstoff, der, wie wir im vorigen Abschnitt fanden, von dem Metall zu dem umgebenden Gas als Moleküle abgegeben wird, um die Bedingung $v \sim c$ zu erfüllen, zu der Lösung als Atome abgegeben werden. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Gleichung (22), als die von Bodenstein gefundene, scheint uns deshalb viel wahrscheinlicher, nämlich die, daß der Wasserstoff einerseits bei seiner Bildung an der Metalloberfläche vom Metalle aufgenommen wird, andererseits als Moleküle vom Metalle zu der Lösung oder zu den Gasblasen abgegeben wird. Die Transportgleichungen würden in diesem Falle lauten

$$v = k_7 c^2 = k_8 I, \tag{24}$$

wo k_7 und k_8 neue Konstanten sind, und erfüllen somit die Gleichung (22).

13. Zusammenfassung

1. Der Durchgang von Wasserstoff durch die Wände von Röhren aus Eisen, Nickel, Monelmetall und eine Palladium-Platinlegierung wurde untersucht bei verschiedenen Drucken

unterhalb Atmosphärendruck und bei verschiedenen Temperaturen bis zu 700° hinauf. Bei Eisen wurde der Durchgang unter Benutzung höherer Drucke bis zur Zimmertemperatur herunter verfolgt. Bei Eisen wurde auch der Durchgang elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs bei verschiedenen Stromdichten und bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100° C gemessen.

2. Die Abhängigkeit von den Rohrdimensionen war die, die zu erwarten ist, wenn die Diffusion durch das Metall selbst (nicht etwa durch Löscher) vor sich geht, und wenn sich im Metalle an den Rohrwänden die zu den dort herrschenden Gasdrucken gehörenden Gleichgewichtskonzentrationen aufrecht erhalten.

3. Die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck war, ähnlich wie Richardson Nicol und Parnell früher für Platin gefunden hatten, auch bei den von uns untersuchten Metallen besonders durch einen Faktor $e^{-b/T}$ charakterisiert.

4. Die Temperaturabhängigkeit des Durchgangs durch Eisen bei Elektrolyse unter konstanter Stromdichte war dieselbe wie bei der Wasserstoffaufnahme unter konstantem Druck bei hohen Temperaturen. Für b wurden in den beiden Fällen innerhalb der Versuchsfehler gleiche Werte erhalten.

5. Für die Abhängigkeit vom Gasdrucke p bei konstanter Temperatur war nach früheren Messungen von Winkelmann, Richardson, Sieverts u. a. angenäherte Proportionalität mit $\sqrt{p}$ zu erwarten. Die Messungen gaben Proportionalität mit $\sqrt{p} - \sqrt{p_t}$ für $p > p_t$, wo p_t ein Schwellenwert des Druckes ist, der für Eisen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde und dort mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.

6. Für die Abhängigkeit von der Stromdichte I bei konstanter Temperatur hatte Bodenstein angenäherte Proportionalität mit $\sqrt{I}$ gefunden. Wir fanden (ohne Kenntnis seiner Arbeit) bei Stromdichten zwischen 0,005 und 0,05 Amp/qcm Proportionalität mit $\sqrt{I} - \sqrt{I_t}$ für $I > I_t$, wo I_t ein Schwellenwert der Stromdichte ist.

7. Es herrscht somit vollständige Analogie zwischen den Gesetzen des Wasserstoffdurchgangs bei elektrolytischer Aufnahme und bei Aufnahme aus dem Gase. Man kann jeder

Stromdichte einen bestimmten Druck zuschreiben. Die Druckäquivalente der Stromdichte wurde für Eisen und 2 Proz. NaOH-Lösung zu 1700 Atm. für ein Amp/qcm geschätzt.

8. Es wurde aus den Resultaten gefolgert, daß die Metalle bei nicht sehr hohen Temperaturen, aus dem Gase überwiegend Wasserstoffmoleküle aufnehmen, die an der Oberfläche oder im Metalle dissoziieren; daß bei der Elektrolyse die Aufnahme bei der ersten Bildung des Wasserstoffs geschieht; und daß in beiden Fällen der Wasserstoffabgabe aus dem Metalle eine Molekülbildung vorangeht.

Die Besprechung der Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich Druck und Temperatur wird auf eine spätere Veröffentlichung verschoben. Einige Resultate wurden in Abschnitt 10 vorläufig mitgeteilt.

Die experimentelle Untersuchung wurde Juni 1925 bis Mai 1926 ausgeführt.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, November 1926.

(Eingegangen 1. November 1926)

5. *Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. I;* *von Max Trautz*

Die Gesetze der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasgemischen sind bis heute wenig bekannt, soweit sie den Einfluß des Mischungsverhältnisses betreffen. Wir versuchen sie im folgenden abzuleiten auf z. T. neuem Weg. Die Zahlenbelege werde ich in einer Arbeit, die demnächst in diesen Annalen erscheint, mit Hrn. Stauf zusammen, der sie berechnet hat, mitteilen. Nebenbei fällt dabei auch einiges Licht auf die Temperaturkoeffizienten der genannten Größen.

Stellt man die Abhängigkeit einiger Zustandsgrößen, bzw. Eigenschaften idealer Gase tabellarisch zusammen, so erhält man folgendes Bild:

	Dichte (Volumen)	Mischungsverhält.	Temperatur
Druck p	Boyle-Mariotteges. (proportional)	Daltongesetz (additiv)	Gay-Lussacges. (linear)
Molarwärme C_v	Unabhängig	Additiv	e-Funktion Quantentheorie
Reibung η	Unabhängig	Verwickelt?	$\sqrt{T}\cdot e$-Funkt. (Reinganum. Sutherland)
Wärmeleitung	Unabhängig	Verwickelt?	$\sqrt{T}\cdot e$-Funkt.?
Diffus.-Konst. D	Verkehrt proport.	?	empir. etwa $\sim T^{3/2}$
Geschw.-Konst. k von Chem. Reakt.	Unabhängig Kinetisches Massenwirkungsgesetz	Unabhängig	$\sqrt{T}\cdot e$-Funkt. Geschw.-Isochore

Die nicht kinetischen Größen p und C_v gehorchen bezüglich Dichte und Mischungsverhältnis durchaus einfachen Gesetzen. Die Temperaturfunktionen bei allen Stoffkonstanten sind (neben der gastheoretischen $\sqrt{T}$) voraussichtlich quantentheoretisch faßbare Exponentialfunktionen.

Die Einfachheit der bisher *bekannten* Mischungsgesetze (p, $\dot{O}_{\eta}$ k) und die erstaunliche Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante chemischer Gasreaktionen, also die kennzeichnende Größe für Stoßvorgänge, die sogar durch selektive chemische Anziehung verwickelt sind, vom Mischungsverhältnis nicht abhängt, führt zu der Auffassung, daß die drei anderen kinetischen Konstanten, die für Wärmeleitung, Reibung und Diffusion idealer Gase in dieser Hinsicht ebenfalls *ganz* einfach formulierbaren Gesetzen gehorchen müssen. Oder bei anderer Wahl des Gesichtspunkts, daß vielleicht die begriffliche Definition der Geschwindigkeitskonstante k für einfache Formulierung der sie beherrschenden Gesetze günstiger ist als die der drei physikalisch-kinetischen Konstanten. Noch anders ausgedrückt, daß die letzteren vielleicht jeweils Übereinanderlagerungen von Ausdrücken sind, deren jeder die Einfachheit und vielleicht sogar einigermaßen die Form des kinetischen Massenwirkungsgesetzes hat.

Dies ist eine Umkehrung der seit Dezennien meist üblichen Ansicht, wonach die gastheoretische Behandlung von Reibung, Wärmeleitung und Diffusion nur dann gelingen könne, wenn man ihre bisherige, schon reichlich verwickelte Bearbeitung durch weitere Spezialisierung der Annahmen (z. B. Ellipsoide statt Kugeln, Annahmen über die Persistenz usw.) noch mehr komplizieren werde. Es scheint umgekehrt aus den Schwierigkeiten der Gastheorie bei den genannten Fragen nur hervorzugehen, daß jene gastheoretische Methode, die sonst bei ihnen erfolgreich gewesen ist, verlassen werden müsse, weil man unter den sehr zahlreichen möglichen Annahmen die notwendigen nicht sicher genug herausfindet. Die Methode war vor allem dadurch gekennzeichnet, daß man in vielen Rechnungen nicht von vornherein gastheoretische Mittelwerte benützte, sondern sie oftmals erst ab ovo wieder innerhalb der Rechnung zu gewinnen suchte. Dabei ist es aber doch möglich, z. B. gerade das kinetische Massenwirkungsgesetz für Gasreaktionen unter alleiniger Benützung solcher Mittelwertsausdrücke zu erhalten; es will nicht ganz einleuchten, daß die doch sehr analogen Vorgänge der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion, wenn man bloß auf die Berechnung ihrer drei kennzeichnenden Konstanten η, $\varkappa$, D abhebt, verwickelterer Hilfsmittel bedürfen

sollten, wo doch diese meßbaren Größen η, $\varkappa$, D typisch multimolekulare Größen sind.

Wir gehen also davon aus, daß die gastheoretischen Ausdrücke für die Konstanten der Reibung, Wärmeleitung und Diffusion von idealen Gasen *sehr einfache* und *nur Mittelwertsgrößen enthaltende* Gesetze sein müssen, und daß sie wahrscheinlich dem kinetischen Massenwirkungsgesetz verwandt, also durch vorherrschende Benützung der *Stoßzahlen* gekennzeichnet sein dürften. Die Stoßzahl irgend zweier Molekelarten in einem beliebigen Gasgemisch hängt, wie bekannt, nur von den Konzentrationen und Eigenschaften dieser beiden Arten im Gemisch ab, und wird durch die Gegenwart anderer Molekelarten im Gemisch nicht beeinflußt. Sonst könnte das kinetische Massenwirkungsgesetz nicht gelten. Von dieser gesicherten Tatsache werden wir maßgebend Gebrauch machen. Zweitens hat die ganze Gastheorie sich mit größtem Erfolg des Stoßdauersatzes bedient, indem sie neben den Zweierstößen die höheren vernachlässigte. Man wird dies immer dann tun, wenn der Erfolg diese Behandlungsweise rechtfertigt, d. h. längerlebige Additionsprodukte sich nicht merklich bilden.

Über „mittlere" Weglängen in Gasgemischen besitzt man kein ähnlich sicheres Kriterium, wie es in der genannten Unabhängigkeit einer Stoßzahl von der Gegenwart von Fremdmolekeln vorliegt. Deshalb werden wir auch einen allenfalls vorhandenen konstanten Zahlenfaktor so behandeln, als gehöre er in das Weglängenglied.

Die chemische Kinetik besitzt nun seit vielen Jahren ein auf reichlicher Benützung der Stoßzahlen fußendes Verfahren zur Behandlung molekularer Geschehnisse, das die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zuerst durch eine Umrechnung von jenem Teil ihres Temperaturkoeffizienten befreit, der von $\sqrt{T}$ verschieden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird er niemals streng durch Vorstellungen der klassischen Gastheorie, sondern immer nur durch thermodynamische oder quantentheoretische gedeutet werden können. Er erhielt in der chemischen Kinetik die Deutung eines Ausbeutefaktors, anders gesprochen eines Wahrscheinlichkeitsfaktors und gibt den zur Erzielung des molekularen Ereignisses im Mittel nötigen Betrag der Aktivierungsenergie an. Erst nachdem dieser Teil des Temperatur-

koeffizienten, grundsätzlich durch $e^{-\int \frac{q\,dT}{RT^2}}$ und praktisch oft hinreichend durch $e^{-q_0/RT}$ darstellbar, aus der Geschwindigkeitskonstante ausgeschieden, und diese also bezüglich der Stoßausbeute, also bezüglich aller „chemischen" Faktoren gewissermaßen auf $T = \infty$ reduziert ist — das besagt ja auch die Wahl der Grenze bei der betreffenden Integration — erst dann, so sagt die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit aus, wird man im allgemeinen eine kinetische Größe in der Hand haben, worauf die klassische Gastheorie anwendbar ist. Die Erfahrung, daß man so in der Tat ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und aus Stoßzahlen berechneten Umsätzen erhielt[1]), führte den Beweis für die Zweckmäßigkeit dieser Auffassung. Weshalb sollte man in der „physikalischen" (d. h. Reibungs- und Diffusions-)Kinetik anders verfahren als in der chemischen?

Wir bilden für Reibung, Wärmeleitung und Diffusion also eine der chemisch-kinetischen möglichst analoge Vorstellung, worin Ausbeutefaktoren stehen müssen, um den vom klassisch-gastheoretischen abweichenden Temperatureinfluß auszudrücken. Dieser wird dann aus den gemessenen η, $\varkappa$ und D (der obigen Exponentialform entsprechend) ausgeschieden, und die so erst reduzierten Zahlen benützt.

Man wende nicht ein, die Reduktion sei zu willkürlich; dazu ist die Bewährung des Verfahrens in der chemischen Kinetik viel zu umfangreich gewesen, und dazu ist weiterhin der Betrag der Reduktion, z. B. bei der Reibung, viel zu geringfügig. Hier ist er oft so unbedeutend, daß er mannigfach ohne viel Schaden für die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vernachlässigt und die Reduktion durch $e^{-q_0/RT}$ unterlassen werden kann; und z. T. hebt er sich überhaupt heraus; die Reinganum-Sutherlandsche Korrektur, formal gleichwertig mit unserem $e^{-q_0/RT}$, ist nur ein Korrektionsglied.

Daß man aber grundsätzlich *ohne* diese Reduktion eine *allgemeine* Übereinstimmung zwischen Erfahrung und einer irgend einfachen gastheoretisch erhaltenen Formel nicht erwarten *darf*, geht ja eben aus dem Umstand hervor, daß

1) Vgl. z. B. des Verf. Lehrb. der Chemie III. 1924.

solche Formeln nie ein grundsätzlich genaues Exponentialglied der Temperatur haben, sondern viel einfachere und deshalb mit der Erfahrung an sich im allgemeinen nur genähert zusammenstimmende Temperaturkoeffizienten, einfache ganze oder halbe Potenzen von T.

Wir sehen also in der Anbringung der Reduktion (soweit sie nicht an sich herausfällt) an den gemessenen Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionskonstanten die Bedingung für eine grundsätzliche Übereinstimmung zwischen elementarer (nicht quantentheoretischer) Rechnung und Erfahrung. Das Quantenglied wird zuerst aus der gemessenen Größe entfernt. Was hinterbleibt, war in der chemischen Kinetik einfach und wird es also auch hier sein, mindestens für gute Näherung.

Damit sind Unterschiede gegenüber der bisherigen Betrachtung hervorgehoben. Ein weiterer liegt in dem Blick auf die Gleichgewichte, bzw. Endzustände, die in einer reibenden, wärmeleitenden oder Konzentrationen ausgleichenden Schicht erzielt werden. Das theoretische Verfahren beruht darin, daß für alle 3 Vorgänge jetzt eine Elementarschicht senkrecht zum Gefälle, ein Elementarraum ins Auge gefaßt werden soll, von der Dicke einer „mittleren" Weglänge (Definition s. u.), oben und unten durch eine Fläche begrenzt, die durch die mittlere Lage der Schwerpunkte einer „Lage" von „mittleren" Molekeln definiert ist. Es wird *nicht* so sehr, wie üblich, nach dem *Transport* (von Bewegungsgröße, kinetische Energie oder Masse) *durch diesen Elementarraum*, sondern nach der *maximalen Schnelligkeit der Ausgleichung des Anfangsgefälles in ihm* gefragt, die bei künstlich von außen (etwa oben und unten) aufrecht erhaltenem Gefälle natürlich nicht erreicht wird (was man berechnet, ist also der maximale Betrag an Transportiertem, der von außen nachzuliefern, bzw. abzuführen ist, wenn man das Gefälle stationär *wirken* läßt). Die maximale Schnelligkeit der Ausgleichung wird dann erhalten, wenn alle ins Innere des Elementarraums gerichteten Stöße jeweils maximal ausgleichend wirken. Die Ausgleichung selbst besteht also aus lauter *Elementarereignissen*, nämlich aus Stößen.

Man zählt die Stöße, die *in* den Elementarraum führen, rechnet jeden davon so, als ob er die Transportgröße (Bewegungsgröße usw.) aufs Mittel ausgliche, d. h. multipliziert die

Flächenstoßzahl mit dem halben Betrag des Abfalls an Transportgröße und dividiert durch das Gefälle an Transportgröße, das senkrecht zur Elementarschicht bestand. Damit hat man die betreffende kinetische Konstante in der Hand, wobei im allgemeinen ein Zahlenfaktor der Größenordnung 1—2 wegen der Wählbarkeit verschiedener Mittelungsweisen wählbar bleiben kann. Auf die allgemeine Form des Mischungsgesetzes hat er keinen und auf die praktische Benützung der Formeln nur einen geringen Einfluß. Man findet so die kinetische Konstante für den Fall maximaler Ausgleichung. Sie wird dann allgemein mit einem Wahrscheinlichkeitsausdruck, einem Ausbeutefaktor, d. h. mit einem $e^{-\int \varphi(T)\, dT}$ multipliziert (häufig wird $e^{-a/T}$ ausreichen), der die Aktivierung der stoßenden Teile angibt und den Zahlwert von η, $\varkappa$ oder D noch verkleinert und für alle 3 Größen verschieden sein kann.

Vorausnehmend wollen wir hier einen Einwand besprechen, den man wohl alsbald wird erheben wollen, sobald man von einer Abzählung der Reibung, Wärmeleitung oder Diffusion an den sie begleitenden Stößen vernimmt: Müssen diese Zweierstöße nicht zu einer Proportionalität der 3 Größen zum Druckquadrat führen, wie jede andere bimolekulare Reaktion? Dabei hängen η und $\varkappa$ gar nicht, D aber verkehrt von der 1. Potenz des Druckes ab. Der Widerspruch ist nur scheinbar. Denn bei η und $\varkappa$ tritt ein Faktor hinzu, dem Druckquadrat verkehrt proportional, und ähnlich kommt bei der Diffusion die richtige Abhängigkeit heraus. Bei η und $\varkappa$ aber bleibt die „Krypto-Bimolekularität“ in Gasmischungen bemerkbar, wo eben diese Auffassung zum richtigen Konzentrationsgesetz geführt hat. Vielleicht hat das scheinbare Auftreten der angedeuteten Widersprüche manche Forscher von diesen Wegen zum Gesetz abgehalten.

I. Reibung

1. Reine Gase

Bewegungsgröße wird transportiert durch Vermischung benachbarter Schichten und durch Stoß. Erst nachdem der letztere Vorgang ablief, ist der meßbar verfolgbare Prozeß der inneren Reibung vollzogen. Die Reibung muß also der Summe

aller der Elementarereignisse entsprechen, die die geordnete Bewegung ins Wärmechaos führen, also der *Summe* der Stoßzahlen. Wir rechnen stets mit so langsamer Strömung des Gases, daß die Stoßzahl pro Sekunde und cm³ dieselbe ist wie in einem ruhenden Gas. Sie ist für reine Gase und für Gasgemische, auch für beliebig polynäre aus der Gastheorie bekannt. Wir setzen selbstverständlich Gültigkeit des Dalton-schen Teildruckgesetzes voraus, d. h. wie immer in dieser Notiz ideale Gase. Doch nehmen wir das Gas immerhin entweder so dicht an oder fassen es auf so lange Zeiten ins Auge, daß die Zunahme jeder Schicht an Bewegungsgröße praktisch nicht durch stoßfreie Beimischung von Molekeln aus einer anderen, sondern praktisch ausschließlich durch gegenseitigen Stoß zustande kommt (Unterschied zwischen „Mischreibung" und „Stoßreibung"). Die Reibung sei dabei laminar, was die multimolekularen Schichten anlangt.

Wir denken uns die Raumeinheit des zunächst einheitlichen Gases als Würfel, die Reibung parallel einer Seite. Darin werden

$$(1) \qquad Z_m = 2\sqrt{R\pi T}\cdot A\cdot s^2\sqrt{\frac{1}{M}}\cdot C^2 \text{ Mole/cm}^3\cdot\text{sec}$$

gestoßen. Darin ist C die Konzentration, M das Molekulargewicht, s der Molekeldurchmesser, A die Loschmidtsche Zahl, R in erg/grad ausgedrückt.

Die Zahl der gestoßenen Gramme erhält man durch Multiplikation mit M. Zwischen Ober- und Unterfläche des Würfels bestehe das Geschwindigkeitsgefälle $\Delta\bar{c}$. Durch Ebenen normal zu diesem Gefälle im Abstand einer „mittleren" Weglänge, z. B. fürs erste im Sinn von Maxwell

$$(2a) \qquad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot A\,C\pi s^2}$$

teilen wir den Würfel in Schichten. Dann ist die Zahl der in einer solchen Schicht gestoßenen Gramme

$$(3) \qquad = Z_m\cdot M\cdot\lambda.$$

Im Mittel überträgt jede stoßende Molekel in dieser Schicht (s. o. Einleitung) die Hälfte des Geschwindigkeits-

unterschieds zwischen der oberen und der unteren mathematischen Grenzfläche dieser Schicht, d. h. es ist:

$$Z_m \cdot M \cdot \lambda \left(\frac{\lambda \Delta \bar{c}}{2}\right) \tag{4}$$

die pro sec und cm² im Mittel übertragene Bewegungsgröße. Dividiert man sie noch durch das Geschwindigkeitsgefälle pro Längeneinheit normal zur Schiebungsrichtung, so erhält man den Reibungskoeffizienten in Übereinstimmung mit der klassischen Gastheorie:

$$\eta = Z_m \cdot \frac{M \lambda^2}{2} = \tag{5}$$

$$= \frac{1}{2 A s^2} \sqrt{\frac{R T M}{\pi^3}} \,. \tag{6}$$

Benützung der „Ruh"-Weglänge[1]) führt statt zum Faktor $^1/_2$ zum Faktor 1. Unsere spätere empirische Vergleichung mit Messungen führt statt dessen zu $\sqrt{2}$. Danach wäre die mittlere Weglänge, die in die Reibungsgesetze eingeht, durch (vgl. S. 237)

$$\lambda = \frac{\sqrt[4]{2}}{A \pi s^2 (\Sigma C)} \tag{2b}$$

gegeben. Die bisherige Gastheorie hat Werte zwischen $^1/_2$ und 1 in Gleichung (6) benützt, je nach der Definition der freien Weglänge. Wir sind also mindestens von diesen Werten nicht weit entfernt. Die Molekeldurchmesser würden nach (2b) berechnet, etwa $\sqrt{2}$mal größer werden als man sie bisher annahm; es gibt aber auch ganz andere Deutungen für die $\sqrt[4]{2}$ in (2b); wir können die Frage einstweilen[2]) zurückstellen und verweisen auf das, was in vorliegender Abhandlung über die Abhängigkeit des Absolutwerts des Zahlenfaktors in η von den Temperaturkoeffizienten gesagt ist. Solange nur $\sqrt{T}$ in Gleichung (6) beibehalten wird, kommt man erfahrungsgemäß mit vielen Messungen nicht in genauen Einklang. Man hat deshalb entweder nach Reinganum oder nach Sutherland einen Faktor $e^{-a/T}$, bzw. $1/1 + C/T$ zuzufügen. Aber man kommt auch dann nur zu einer genäherten Übereinstimmung.

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie 1. S. 63 u. 70. 1896.
2) Vgl. die ausführliche spätere Abhandlung.

Denn jedenfalls ist das Reinganumsche a und das Sutherlandsche C noch selbst temperaturabhängig, und statt a/T wäre ein Integral einzusetzen, das man grundsätzlich und auch praktisch noch nicht kennt. Bis dies der Fall ist, ist daher ein Streit um den Zahlenwert des Zahlenfaktors statt der Eins in Gleichung (6) empirisch müßig. Ob er, z. B. die $\sqrt[4]{2}$ in (2b) allgemeiner gültig ist, kann empirisch genau erst dann geprüft werden, wenn die Temperaturfunktion grundsätzlich richtig gefunden und empirisch prüfbar formuliert ist. Bis dahin kann man zur Prüfung aller auf konstantes T bezogenen Gesetze die Temperaturfunktion wohl meist hinreichend genau in den Zahlwert von s^2 hineinrechnen.

Die Bedeutung der Temperaturfunktion wird nach der hier benützten Auffassung die eines Ausbeutefaktors, der angibt, welcher Bruchteil der maximal möglichen Ausgleichung am Unterschied der Bewegungsgröße im Mittel bei den Stößen erreicht wird. Der Exponent a erscheint dann *nicht* als ein Ausdruck für Schwarmbildung, sondern als eine durch R dividierte Aktivierungsenergie, die für jede Übertragung von Bewegungsgröße aufgebracht werden muß; also ist er ein Maß der „Persistenz geordneter Bewegung", nicht also eines der Persistenz im gewöhnlichen Sinn.

Übrigens kann er durch ein gleichgeformtes Glied zahlenmäßig beeinflußt sein, das bei Gegenwart von Polymeren auftreten muß. Denn diese ändern dann das Konzentrationsgesetz insofern mehr und mehr ab, als sie zu dem formalen Bild der Zweiervorgänge Dreierreaktionen und höhere Reaktionen mit eigenen Temperaturkoeffizienten fügen können. Man wird also eine unvollkommenere Geltung unserer Ausdrücke für leicht verdichtbare Gase erwarten müssen; denn in diesen treten bereits haltbarere Zweier- und höhere Komplexe auf, deren Konzentrationsgesetz sich dann über das für ihr Fehlen geltende glatte Zweiergesetz darüberlegt. Dieser Einfluß beginnender Unidealität der Gase wird natürlich nicht von den an η angebrachten Reduktionen auf ideales Gas erfaßt.[1])

1) Vgl. M. Trautz und W. Weizel, Ann. d. Phys. 78. S. 305 ff. 1925.

2. Gasgemische

Das Massenwirkungsgesetz der inneren Reibung der Gase

In Gasgemischen handelt es sich einfach um ein System voneinander unabhängiger „Reibungsreaktionen", wenn man so sagen will. In binären Gemischen z. B. besteht Reibung offenbar durch drei Arten von Elementarereignissen:

a) Stöße von M_1 mit M_1-Molekeln
b) Stöße von M_2 mit M_2-Molekeln } Gleichteilige Stöße
c) Stöße von M_1 mit M_2-Molekeln Ungleichteilige Stöße

Für a) und b) bleibt Gleichung (1) gültig. Für Vorgänge nach c) gibt die Gastheorie:

$$(7)\quad Z_{m_1 m_2} = 2\left\{2\sqrt{2R\pi T}\cdot A\left(\frac{s_1+s_2}{2}\right)^2\sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}}\cdot C_2\cdot C_1\right\}.$$

Dies gibt die Zahl der in Summa vermöge c) gestoßenen Mole pro Kubikzentimeter und Sekunde. Da an jedem Stoß zwei beteiligt sind, was bereits in (7) berücksichtigt wird, und zwar ein M_1 und ein M_2, so hat man $Z_{m_1 m_2}$ mit $\frac{M_1+M_2}{2}$ zu multiplizieren, um die Zahl der vermöge c) gestoßenen Gramme zu finden,

Beide Ausdrücke, (1) wie (7), sind also dem Quadrat des Gesamtdrucks cet. par. proportional.

Statt (1) allein geht also in η für eine binäre Mischung einfach die Summe von (1) für M_1 und für M_2 und von (7) ein. Jede Teilreibung setzt sich also aus einer *nur ihr*, d. h. dem ihr zugrunde liegenden Elementarprozeß eigenen *Stoßzahl* und aus einem dem betreffenden *Gemisch* angehörigen *Weglängen*glied zusammen. Denn man faßt *eine* Schicht ins Auge von einer erst näher zu definierenden Dicke λ. Von ihr kann folgendes mit Sicherheit ausgesagt werden: Sie muß beim Übergang zur Reibung einer reinen Komponente in die Weglänge dieser Komponente übergehen; da die Weglängen für verschiedene reine Stoffe verschieden, aber alle Gemische aus ihnen herstellbar sind, so muß der Ausdruck für die Mischweglänge eine stetige Funktion des Mischungsverhältnisses sein, die für die Grenzfälle in die Zahlwerte für die reinen Komponenten übergeht. Zweitens aber muß die Mischweglänge dem

Gesamtdruck verkehrt proportional sein. Denn auch für beliebige Gemische hängt η vom Druck nicht mehr ab. Nun ist die Stoßzahl stets dem Druckquadrat proportional, η aber der Stoßzahl und dem Weglängenquadrat proportional. Also *muß* die Mischweglänge wohl (der Faktor $\sqrt[4]{2}$ ist vorläufig und empirisch aus den Zahlen entnommen) die *Form* haben:

$$\lambda = \frac{\sqrt[4]{2}}{A \cdot \pi \cdot s^2 \Sigma C}. \tag{8}$$

Darin sind alle Faktoren außer dem „mittleren" Molekeldurchmesser s vom Mischungsverhältnis unabhängig. Die Frage nach der für ihn anzusetzenden Mittelung wird neben der nach der Richtigkeit und Deutung von $\sqrt[4]{2}$, die wir einstweilen zu genauerer Erörterung auf später verschieben, zur letzten Frage.

Wir benützen weiter einstweilen

$$s^2 = \left(s_1^2 \frac{C_1}{C_1 + C_2} + s_2^2 \frac{C_2}{C_1 + C_2}\right). \tag{9}$$

Der absolute Zahlwert der s hängt, wie mehrfach gesagt, von der Erforschung der Temperaturkoeffizienten von η ab und ist deshalb, bis sie zum Ziel führte, der empirischen Forschung nicht streng zugänglich, bzw. nicht hinreichend definiert. Daher sind die Durchmesser s_1 und s_2, wozwischen s jedenfalls liegt, mit dieser geringfügigen Unsicherheit belastet.

Wir schreiben jetzt das Ergebnis an, lassen aber wie bisher die von $\sqrt{T}$ abweichenden Temperaturfunktionen, also die Reinganum-Sutherlandkorrektion oder welche man sonst anwenden will, weg. So kommen wir zur nächsten Gleichung (10). Die dann folgende Gleichung (11) läßt sich, wenn man anstatt der Klammer η_{12} schreibt, aber auch so lesen, daß man in η_{11}, η_{12} und η_{22} noch jeweils zugehörige Temperaturfunktionen φ_{11}, φ_{12} und φ_{22} als Faktoren enthalten denkt (z. B. $e^{-q/RT}$ oder dergleichen); in diesem Falle hat man unter den η_{11}, η_{22} wirkliche, gemessene Reibungen verstanden und sieht dann in η_{12} jenen Summanden, der zu ihrer Summe im Sinn von (11) tritt, damit die meßbare Reibung der Gasmischung η_m herauskommt.

Wir erhalten für jedes binäre Gasgemisch die Gesamt-

reibung als Summe der drei Teilreibungen (worin nur der Zahlenfaktor $\sqrt{2}$ vorläufig ist):

$$(10)\quad \begin{cases} \eta_m = \left(\sqrt{\frac{RT}{\pi^3}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{A s^4}\right)\left(\sqrt{M_1} \cdot \frac{C_1^2 s_1^2}{(C_1 + C_2)^2}\right. \\ \left. + \sqrt{\frac{2(M_1 + M_2)^3}{M_1 M_2}} \cdot \frac{C_1 C_2 s_{12}^2}{(C_1 + C_2)^2} + \sqrt{M_2} \cdot \frac{C_2^2 s_2^2}{(C_1 + C_2)^2}\right) \end{cases}$$

$$(11)\quad \begin{cases} = \eta_{11}\left(\frac{s_1}{s}\right)^4 x^2 + \underbrace{\sqrt{2}\left(\sqrt{\frac{2R(M_1 + M_2)^3 T}{\pi^3 M_1 M_2}} \cdot \frac{1}{A s_{12}^4}\right)}_{\eta_{12}}\left(\frac{s_{12}}{s}\right)^4 x(1 - x) \\ + \eta_{22}\left(\frac{s_2}{s}\right)^4 (1 - x)^2, \end{cases}$$

worin x und $1 - x$ die Molenbrüche sind.

Darin ist natürlich, wie aus der Formel (7) ersichtlich,

$$12)\qquad s_{12} = \frac{s_1 + s_2}{2}.$$

Das in Klammer gesetzte Mittelglied η_{12} hat die Bedeutung der „ungleichteiligen" Teilreibung. Man kann sie natürlich nie allein für sich beobachten, weil sie praktisch von den „Nebenreaktionen" η_{11} und η_{22} untrennbar ist. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich auf ihre Ermittlung aus gemessenen Größen und auf den Einfluß, den sie auf die Wahl des Zahlenfaktors in (6) empirisch gewinnen kann.

Bei Benützung der Formel (11) übt die Wahl des Zahlenfaktors in (6) auf den Zahlwert des 1. und 3. Gliedes in (11) ebensowenig Einfluß, wie das Reinganum-Sutherlandglied, das in den empirischen Werten η_{11} und η_{22} enthalten ist. Das Temperaturglied übt aber auch auf η_{12} praktisch nur einen verschwindenden Einfluß, da es erstens als Faktor in den Zähler tritt und zweitens wegen der Herkunft des s_{12}^2 aus s_1 und s_2, die mit Reinganum-Sutherlandkorrektion berechnet sein müssen, im Nenner steht. Da nun diese Korrektionen zur Gewinnung des Nenners auf die reinen Komponenten berechnet werden, für den Zähler aber für das „ungleichteilig stoßende Gas 1,2", d. h. also für Gemisch, so darf man ganz hinreichend genau beide Temperaturfaktoren, den im Nenner und den im Zähler einander gleich setzen und mithin ganz ohne Temperaturkorrektion rechnen. Dadurch kann nur ein Fehler hereinkommen, der von der an sich ge-

ringen Verschiedenheit (einige Prozent) zwischen dem arithmetischen Mittel der 1- und 2-Korrektion einerseits und der Korrektion für das Gemisch — deren genaue Form ohnehin nicht bekannt ist — herrührt. Sie *kann* aber immerhin die $\sqrt{2}$ in η_{12} durch einen etwas anderen Zahlenwert ersetzen. Das ist insofern von Belang, als man offenbar unbeeinflußt durch Temperaturfunktion und Zahlenfaktor aus Messungsgrößen allein η_{12} beob. berechnen nnd mit dem in Gleich. (11) enthaltenen theoretischen η_{12} vergleichen kann. Verbleibt dabei ein kleiner Unterschied, so kann man — falls er für real anzusehen und wirklich so deutbar sein sollte — ihn zum Verschwinden bringen, indem man in Gleichung (6) den Zahlenfaktor danach wählt. Erfahrungsgemäß genügen offenbar kleine Änderungen, wie wir ja auch statt 1 nur auf $\sqrt[4]{2}$ zu gehen hatten, um die $\sqrt{2}$ in (11) zu erhalten. Bezüglich des genauen Wertes des in die „mittlere Weglänge" einzusetzenden Zahlenfaktors bleibt also einstweilen noch ein praktisch ziemlich bedeutungsloses non liquet, das nur durch sehr genaue experimentelle Unterlagen und genaue Verfolgung der Temperaturkoeffizienten an Gemischen behebbar ist.

Für ein beliebig polynäres Gemisch von Gasen tritt keine Schwierigkeit auf. Es bleibt alles ganz analog, denn die Zweierstöße allein reichen (bei Fehlen von Polymeren vgl. oben) aus. Man erhält also stets eine quadratische Form, analog der Gleichung (10) bzw. (11). Gleichung (11) enthält das *Teildruckgesetz oder Massenwirkungsgesetz der Gasreibung* und bestätigt sich gut an der Erfahrung.

Die Gasreibung ist danach ein aus Zweierreaktionen zusammengesetzter, infolge eben dieser Zusammengesetztheit nur „relativ bimolekularer" oder „kryptobimolekularer" Vorgang, dessen Reaktionsordnung erst bei der Reibung in Gemischen erkennbar wird.

Ganz analog gehen wir in einer weiteren Mitteilung zu den Gesetzen der Wärmeleitung und Diffusion in Gasen über.

Heidelberg, Physikalisch-Chemische Abteilung d. Chem. Universitäts-Instituts, 31. Oktober 1926.

(Eingegangen am 22. November 1926)

6. *Über die Schmelzkurve des Heliums;* *von G. Tammann*

Hr. W. H. Keesom[1]) hat kürzlich die Koordinaten der Schmelzkurve und der Dampfdruckkurve des Heliums zwischen $T = 1{,}13$ und $4{,}21^0$ mitgeteilt und darauf hingewiesen, daß beide sich nicht schneiden, daß es also einen Tripelpunkt nicht gibt, in dem dampfförmiges, flüssiges und kristallisiertes Helium miteinander im Gleichgewicht sind. Die Schmelzkurve des Heliums, $a\,b$, krümmt sich bei $T = 1$ so stark zur p-Achse,

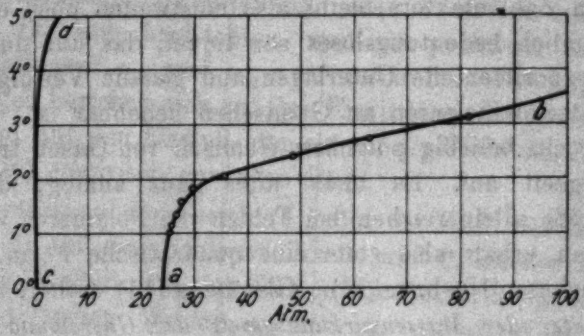


Fig. 1

so daß an einen Schnittpunkt derselben mit der Dampfdruckkurve, die sich eng an die T-Achse schmiegt, $c\,d$, nicht zu denken ist.

Gleichgewichtskurven, welche bei $T = 0$ die Druckachse erreichen, müssen senkrecht zur Druckachse diese treffen[2]), wenn nach Nernst bei $T = 0$ die Entropiedifferenz zwischen beiden Phasen $\frac{R_p}{T} = 0$ wird. Dieser Forderung entspricht

1) Compt. rend. 183. S. 190. 1926.
2) Aggregatzustände 1923. S. 71.

die folgende Formel für die Schmelzkurve des Heliums nicht, sie ist daher nur als Interpolationsformel zu betrachten, welche in einem kleinen Temperaturintervall die Beobachtungen wiedergibt. Eine Parabel von der Form $T^2 = a(p - 24)$, welche für $T = 0$ $\frac{dT}{dp} = \infty$ ergeben würde, kommt für die Schmelzkurve des Heliums nicht in Betracht.

Die Formel lautet:

$$T - 1 = \log(p - 24{,}0). \tag{1}$$

Wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, gibt diese Formel einen Anschluß innerhalb der Fehlergrenzen an die Beobachtungen zwischen $T = 1{,}13°$ und $2{,}50°$. Bei höheren Temperaturen steigt die Temperatur schneller an als dem $\log(p - 24)$ entspricht, wie aus den Δ-Werten der letzten Spalte zu ersehen ist.

Tabelle 1

T °C	p Atm.	$T - 1$	$\log(p - 24)$	Δ
4,21	140,5			
3,61	109,0	2,61	1,98	0,68
3,12	81,5	2,12	1,76	0,36
2,72	62,8	1,72	1,59	0,13
2,40	48,6	1,40	1 39	−0,01
2,04	35,7	1,04	1,07	−0,03
1,83	29,8	0,83	0,76	0,06
1,60	27,4	0 60	0,53	0.07
1,36 (1,42)	26,5	0,36 (0,42)	0,40	−0,04 (0,02)
1,13 (1,19)	25,3	0,13 (0,19)	0,11	0,02 (0,08)

Die Gleichung (1) gibt für $T = 1°$, $p = 25$ Atm. und für $T = 0$, $p = 24{,}1$ Atm. Ferner folgt aus ihr:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\log e}{p - 24}. \tag{2}$$

Für $T = 0$ wird $\frac{dT}{dp} = \frac{0{,}43}{0{,}1} = 4{,}3°$ pro Atm. dT/dp erhält also allerdings einen großen Wert, aber nicht den Wert ∞. Dementsprechend wird auch die Entropiedifferenz, R_p/T, nicht gleich 0 bei $T = 0$, erhält aber einen sehr kleinen Wert.

Verbindet man die Gleichung (2) mit der von Clausius-Clapeyron, so ergibt sich:

$$\frac{\overline{R_p}}{T} = \frac{\Delta v (p - 24)}{\log e}. \tag{3}$$

Für $T = 0$ und $p = 24{,}1$ folgt:

$$\frac{\overline{R_p}}{T} = 0{,}23\ \Delta v \text{ cm/kg}.$$

Obwohl dieser Wert klein ist, ist er doch nicht Null.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

(Eingegangen 9. November 1926)

7. *Der Einfluß des Sauerstoffs auf das optische Absorptionsvermögen und auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums;* *von Richard Fleischer*

§ 1

Der Einfluß des Sauerstoffs auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums ist mehrfach untersucht. Zuerst zeigten Pohl und Pringsheim[1], daß bei Gegenwart von Sauerstoff das selektive lichtelektrische Maximum des Kaliums nicht bei der Wellenlänge 436 $\mu\mu$, sondern bei 405 $\mu\mu$ auftritt. Wiedmann[2] dagegen fand in seiner ersten Arbeit, die diesen Stoff behandelte, daß infolge des Einwirkens von Sauerstoff auf das Kalium ein ausgeprägtes Maximum für die Linie 405 $\mu\mu$ nicht festgestellt werden konnte. Die hier verwendeten Zellen waren Glaszellen. Später wiederholte Wiedmann[3] die Versuche mit Kaliumzellen, die mit einem Quarzstopfen versehen waren. Das Kalium wurde durch Entgasung so unempfindlich gemacht, daß es keine selektive Wirkung bei 436 $\mu\mu$ zeigte. Beim Hinzulassen von Sauerstoff trat nunmehr ein Maximum bei 313 $\mu\mu$ auf.

Wenn auch diese Befunde von Pohl und Pringsheim einerseits und Wiedmann andererseits nicht vollkommen übereinstimmen, so zeigen sie doch, daß die spektrale Lage des selektiven lichtelektrischen Maximums von der Art des vom Kalium ad- und absorbierten Gases beeinflußt wird.

In früheren Arbeiten[4][5] konnte dargelegt werden, daß bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes die Ent-

1) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. 625. 1913.
2) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. 333. 1916.
3) G. Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. 135. 1922.
4) R. Fleischer u. H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 133. 1926.
5) R. Fleischer, Ann. d. Phys. 82. S. 75. 1927.

gasung des Kaliums ein Verschieben des selektiven Maximums nach kurzen Wellenlängen bedingt. Da aber gleichzeitig das optische Absorptionsvermögen des Kaliums geändert wird, so kann der bei Bezug auf Einheiten des auffallenden Lichtes selektive lichtelektrische Effekt wenigstens von einem gewissen Entgasungszustande ab bei Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes als normaler lichtelektrischer Effekt dargestellt werden. Das bedeutet, die selektive Elektronenemission ist von einem bestimmten Entgasungszustande an der erhöhten optischen Lichtabsorption zuzuschreiben.

In den oben angeführten Arbeiten von Pohl und Pringsheim sowie von Wiedmann wurde nicht gleichzeitig mit der Lichtelektrizität die Lichtabsorption gemessen. Es bleibt deshalb noch immer die Frage offen, in welchem Sinne diese durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflußt wird, und ob das in Gegenwart von Sauerstoff bei kürzerer Wellenlänge auftretende selektive lichtelektrische Maximum allein auf erhöhte Lichtabsorption zurückzuführen ist, oder ob die lichtelektrische Elektronenemission auch selektiv bleibt, wenn sie auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen wird.

§ 2

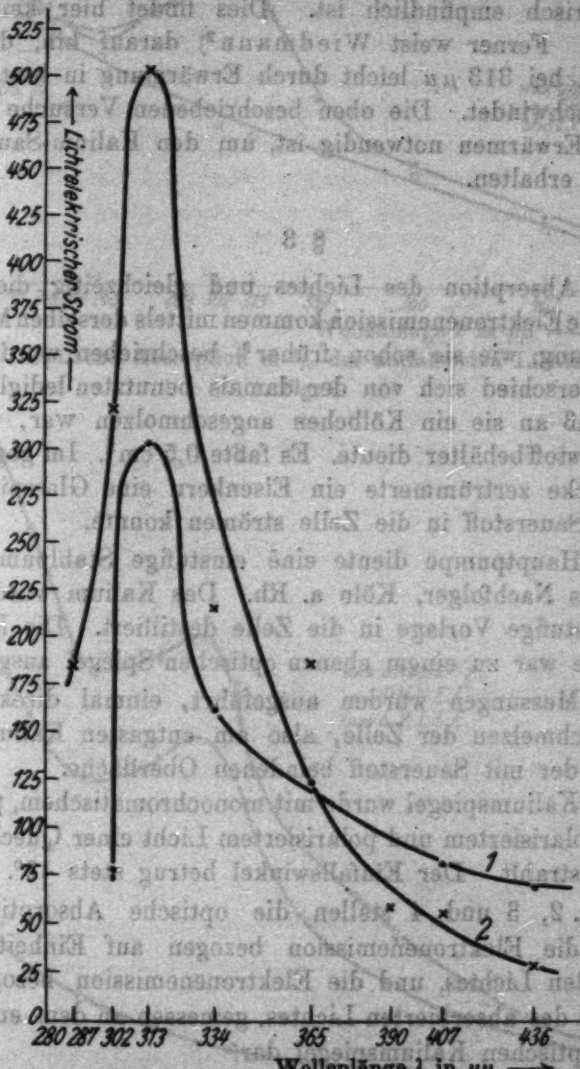
An einer einfachen Photometrierzelle mit Quarzfenster wurden zuerst die Oberflächenveränderungen sowie die Bedingungen studiert, bei denen die lichtelektrische Elektronenemission in Gegenwart von Sauerstoff meßbar wird. Das Kalium wurde durch lang anhaltende Destillation entgast und danach Sauerstoff bis zu 10 mm Quecksilbersäule Druck zugelassen. Die Kaliumoberfläche färbte sich im Augenblicke dunkelblau bis schwarz. Die Farbe stammte von einem dichten sammetartigen Beschlag her. Der Sauerstoff wurde bis 10^{-5} mm Quecksilbersäule Druck wieder abgepumpt und die Zelle abgeschmolzen.

Eine Messung ergab, daß der Beschlag lichtelektrisch vollkommen unempfindlich war.

Durch Erwärmung des Kaliums bis zum Schmelzpunkt entfärbte sich die Kaliumoberfläche. Die abgekühlte Kaliumoberfläche zeigte keinerlei Färbung mehr.

Fig. 1 gibt zwei Meßreihen an dieser Zelle wieder.

Kurve 1, Fig. 1 ist sofort nach dem Reinigen der Kaliumoberfläche aufgenommen. Sie zeigt ein sehr scharfes Maximum bei 313 $\mu\mu$.



Lichtelektrische Emission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichts
Fig. 1

Kurve 2, Fig. 1 zeigt den lichtelektrischen Effekt zwei Monate später. Das Maximum ist noch angestiegen. Außer-

dem hat eine sehr starke Zunahme der Lichtelektronenemission bei kürzeren Wellenlängen stattgefunden.

Wiedmann[1]) zeigt, daß der schwarze Kaliumbeschlag lichtelektrisch empfindlich ist. Dies findet hier keine Bestätigung. Ferner weist Wiedmann[2]) darauf hin, daß das Maximum bei 313 $\mu\mu$ leicht durch Erwärmung in bester Gasleere verschwindet. Die oben beschriebenen Versuche zeigen, daß das Erwärmen notwendig ist, um den Kalium-Sauerstoffeffekt zu erhalten.

§ 3

Die Absorption des Lichtes und gleichzeitig die lichtelektrische Elektronenemission kommen mittels derselben Methode zur Messung, wie sie schon früher[3]) beschrieben wurde. Die Zelle unterschied sich von der damals benutzten lediglich dadurch, daß an sie ein Kölbchen angeschmolzen war, welches als Sauerstoffbehälter diente. Es faßte 0,5 cm³. Im gegebenen Augenblicke zertrümmerte ein Eisenkern eine Glasspitze, so daß der Sauerstoff in die Zelle strömen konnte.

Als Hauptpumpe diente eine einstufige Stahlpumpe von Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh. Das Kalium wurde über eine fünfstufige Vorlage in die Zelle destilliert. Die Kaliumoberfläche war zu einem ebenen optischen Spiegel ausgebildet.

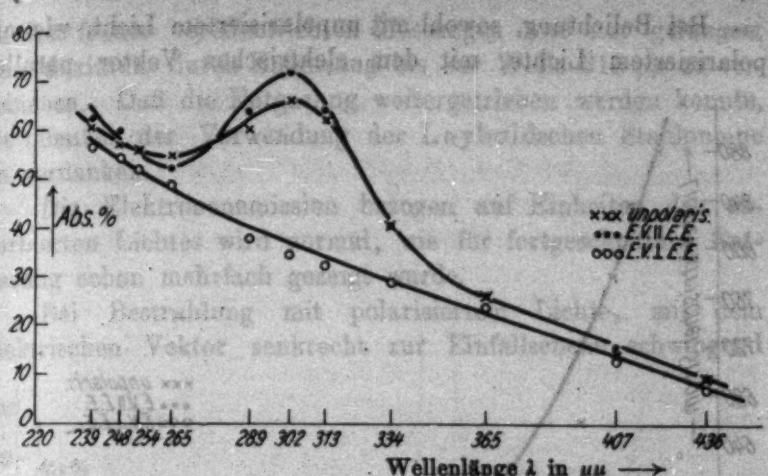
Die Messungen wurden ausgeführt, einmal direkt nach dem Abschmelzen der Zelle, also am entgasten Kalium, und dann an der mit Sauerstoff beladenen Oberfläche.

Der Kaliumspiegel wurde mit monochromatischem, parallelem, unpolarisiertem und polarisiertem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt. Der Einfallswinkel betrug stets 45°.

Figg. 2, 3 und 4 stellen die optische Absorption des Lichtes, die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes, gemessen an dem entgasten ebenen optischen Kaliumspiegel dar.

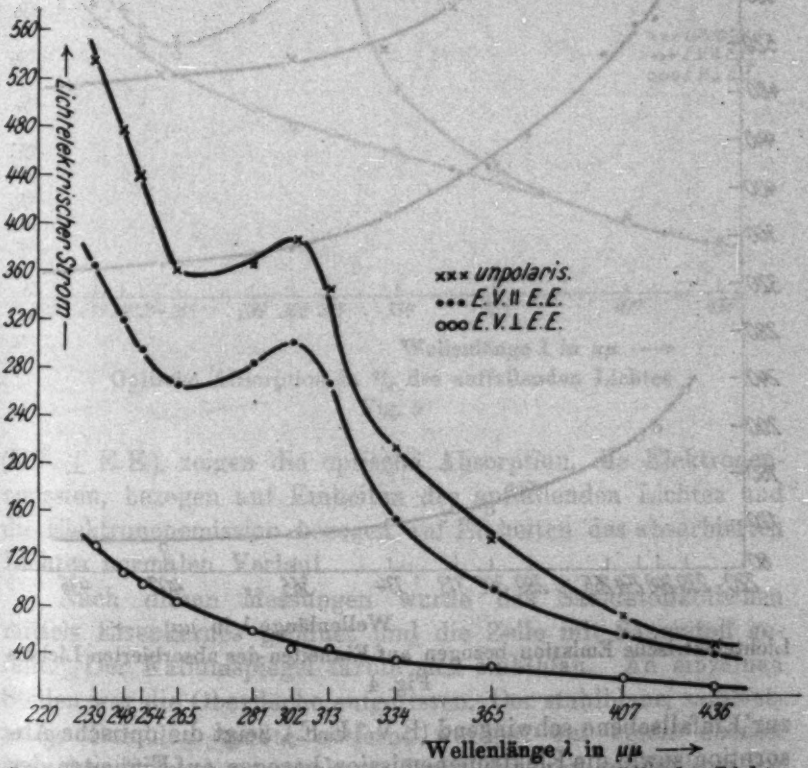
---

1) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 18. 333. 1916.
2) G. Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. 112. 1922.
3) R. Fleischer u. H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. 183. 1926.



Optische Absorption in % des auffallenden Lichtes

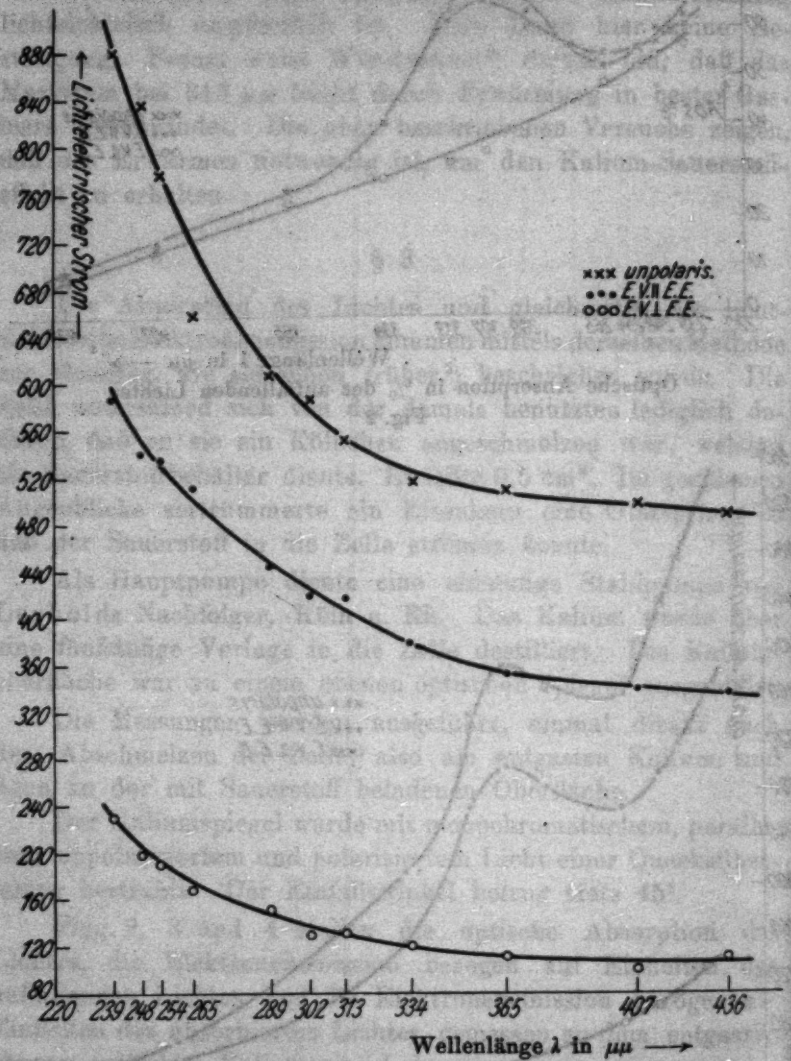
Fig. 2



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes

Fig. 3

Bei Belichtung, sowohl mit unpolarisiertem Licht, wie mit polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor parallel



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

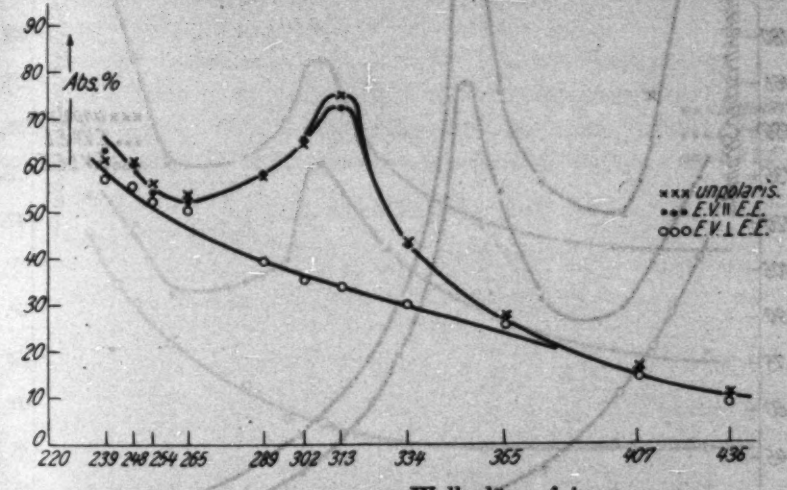
Fig. 4

zur Einfallsebene schwingend (E.V. ‖ E.E.), zeigt die optische Absorption sowie die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, ein Maximum bei der Wellenlänge 302 $\mu\mu$.

In den früher veröffentlichten Messungen war nur gelungen, das Maximum durch Entgasung bis zur Welle 313 $\mu\mu$ zu verschieben. Daß die Entgasung weitergetrieben werden konnte, ist offenbar der Verwendung der Leyboldschen Stahlpumpe zu verdanken.

Die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes wird normal, wie für fortgeschrittene Entgasung schon mehrfach gezeigt wurde.

Bei Bestrahlung mit polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend



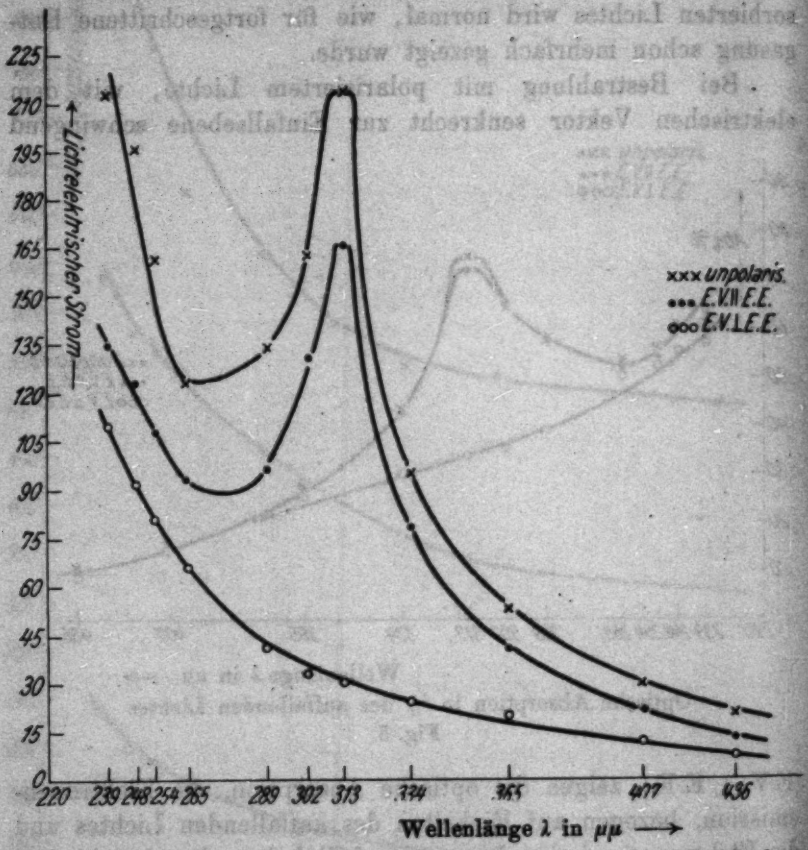
Optische Absorption in % des auffallenden Lichtes

Fig. 5

(E V. $\perp$ E. E.), zeigen die optische Absorption, die Elektronenemission, bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes normalen Verlauf.

Nach diesen Messungen wurde das Sauerstoffkölbchen mittels Eisenkernes geöffnet und die Zelle mit Sauerstoff gefüllt. Der Kaliumspiegel färbte sich stahlblau. An einzelnen Stellen war die Oberfläche aufgerissen. Der stahlblaue, sammetartige Beschlag mußte entfernt werden, um einen ebenen optischen Spiegel zu erhalten, damit die hier auszuführenden Messungen mit den oben angeführten verglichen werden konnten.

Figg. 5, 6 und 7 stellen die optische Absorption des Lichtes, die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes, gemessen an einem ebenen optischen, sauerstoffhaltigen Kaliumspiegel dar. Bei Belichtung, sowohl



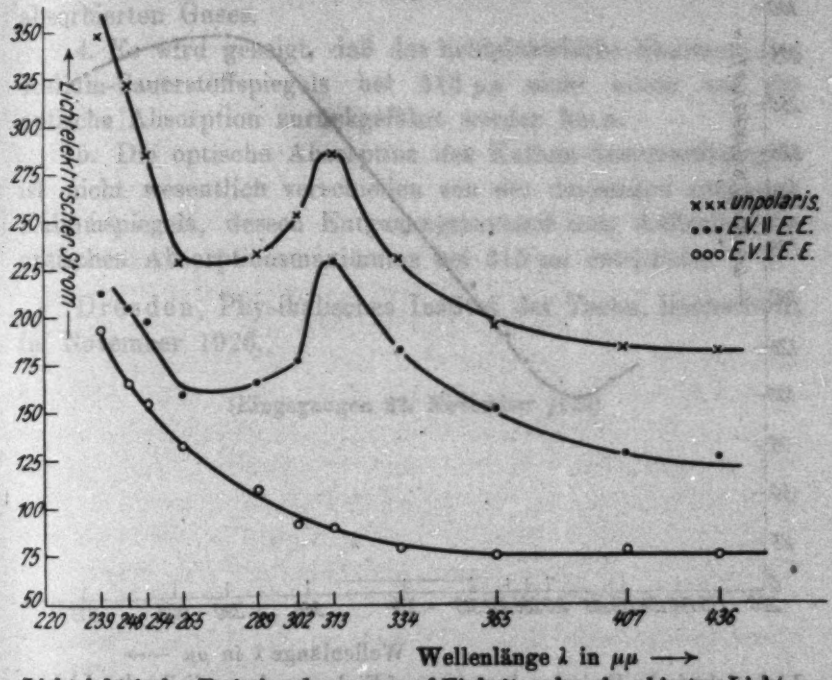
Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes

Fig. 6

mit unpolarisiertem Lichte, als auch mit polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor parallel zur Einfallsebene schwingend, zeigt die optische Absorption, sowie die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes, ein Maximum bei 313 $\mu\mu$. Wird die Elektronenemission auf Einheiten des absorbierten Lichtes bezogen, so bleibt der

selektive lichtelektrische Effekt bei 313 $\mu\mu$ auch jetzt noch bestehen.

Beim Einstrahlen von polarisiertem Lichte, mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingend, erhalten wir für die optische Absorption des Lichtes, für die Elektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes und für die Elektronenemission bezogen auf Einheiten



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des absorbierten Lichtes

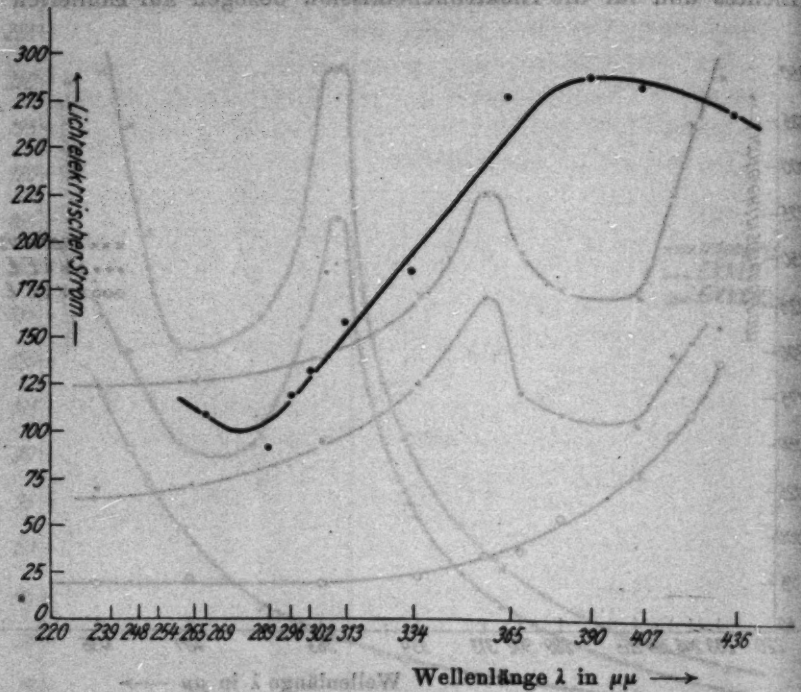
Fig. 7

des absorbierten Lichtes normalen Verlauf, wie beim entgasten Kalium.

Die angeführten Untersuchungen zeigen, daß das mit Sauerstoff geimpfte Kalium bei Bezug auf Einheiten des absorbierten Lichtes lichtelektrisch selektiv bei der Welle 313 $\mu\mu$ ist, vorausgesetzt, daß der elektrische Vektor des auffallenden Lichtes eine Komponente senkrecht zur Spiegeloberfläche besitzt. Das Maximum ist nicht allein auf die erhöhte optische Absorption des Lichtes bei 313 $\mu\mu$ zurückzuführen.

§ 4

Die Zelle wurde etwa 14 Tage stehen gelassen, um ihr Zeit zu geben, aus den Siegellackkittungen der Quarzfenster Gase aufzunehmen. Es wird auch Luft durch die Kittungen in die Zelle eingetreten sein. Die Resultate der dann ausgeführten Messungen gibt Fig. 8 wieder.



Lichtelektrische Emission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes
Fig. 8

Das Maximum bei 313 $\mu\mu$ ist verschwunden. Es hat sich ein breiter Rücken zwischen 365 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$ mit dem Maximum bei 390 $\mu\mu$ ausgebildet. Es kann dieses Maximum als eine Überlagerung des Kalium-Sauerstoffmaximums bei 313 $\mu\mu$ und des Kalium-Wasserstoffmaximums bei 436 $\mu\mu$ betrachtet werden.

§ 5. Zusammenfassung

1. Es werden frühere optische und lichtelektrische Messungen am entgasten Kalium bestätigt.

2. Während früher durch Entgasen des Kaliums das Maximum der optischen Absorption und das Maximum der Lichtelektronenemission bezogen auf Einheiten des auffallenden Lichtes bis zur Wellenlänge 313 $\mu\mu$ verschoben werden konnte, ist es gelungen, die Verschiebung bis 302 $\mu\mu$ durchzuführen.

3. Die spektrale Lage der selektiven lichtelektrischen Elektronenemission des Kaliums ist abhängig von der Art des absorbierten Gases.

4. Es wird gezeigt, daß das lichtelektrische Maximum des Kalium-Sauerstoffspiegels bei 313 $\mu\mu$ nicht allein auf die optische Absorption zurückgeführt werden kann.

5. Die optische Absorption des Kalium-Sauerstoffspiegels ist nicht wesentlich verschieden von der desjenigen entgasten Kaliumspiegels, dessen Entgasungszustand dem Auftreten des optischen Absorptionsmaximums bei 313 $\mu\mu$ entspricht.

Dresden, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im November 1926.

(Eingegangen 22. November 1926)

8. *Über den Elektronenaustritt aus Metallen unter Wirkung hoher Feldstärken (Feldströme); von G. Hoffmann*

(Bemerkungen zu einer Arbeit von Hrn. Rother)

Durch eine kürzlich erschienene Arbeit von F. Rother[1]) sind Unterschiede in Versuchsergebnissen zwischen seinen früheren Arbeiten und meinen Arbeiten weitgehend beseitigt worden. Rother befindet sich jetzt in bester qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen.[2]) Ich konstatierte, daß in einem gewissen Bereich eine Spannungsänderung von einigen Prozent eine Stromsteigerung im Verhältnis 1:10 hervorruft, so daß von einer „kritischen Feldstärke" gesprochen werden kann, die zur Auslösung eines gut meßbaren Stromes erforderlich ist. Als gut meßbar galt für meine Anordnung ein Strom von 10^{-16} Amp.; über $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. wurde selten hinausgegangen. Die kritische Feldstärke wurde für eine Reihe von polierten Metallen bestimmt, die Werte lagen alle oberhalb von $2 \cdot 10^6$ Volt/cm, der höchste Wert wurde für Platiniridium gefunden mit $4{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm. Die benutzten Elektrodenabstände lagen zwischen 30 und 500 $\mu\mu$. Rother publiziert jetzt ganz ähnliche Charakteristiken mit starkem Stromanstieg oberhalb einer bestimmten Spannung und gibt für das von ihm ausschließlich untersuchte Tantal die kritische Feldstärke mit $8{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm an. Als gut meßbarer Strom hat etwa $1 \cdot 10^{-10}$ Ampere zu gelten, da mit Galvanometer beobachtet wird. Früher hatte Rother[3]) Charakteristiken an-

1) F. Rother, Ann. d. Phys. 81. S. 317. 1926.

2) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 11. S. 961. 1910; 22. S. 422. 1921; 24. S. 109. 1923. Vgl. besonders Zeitschr. f. Phys. 4. S. 363. 1921.

3) F. Rother, Phys. Zeitschr. 12. S. 671. 1911; 23. S. 423. 1922; Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914; Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. 65. S. 214. 1913.

gegeben, die eine Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, also die Existenz einer Zwischenschicht von hohem Widerstand anzeigten. Der Unterschied der neuen gegen die alte Versuchsanordnung liegt darin, daß mit erheblich größeren Elektrodenabständen gearbeitet wird von etwa 0,01 mm, daß die Tantalelektroden durch starkes Glühen entgast und im höchsten Vakuum untersucht werden. Bei diesen Bedingungen ist es möglich, gut reproduzierbare Messungen mit Spannungen bis zu 12500 Volt und Stromstärken bis zu 10^{-6} Ampere durchzuführen, ohne daß die Elektroden merklich verändert werden.

Die von mir bei meinen Messungen mit kleinen Abständen und niedrigen Spannungen als unbedingt notwendige Kautelen geforderte Beschränkung auf minimalste Stromübergänge, Vermeidung der Kontaktprobe, statt dessen elektrostatische Abstandsmessung usw., waren bei der Rotherschen Anordnung nicht notwendig. Daraus darf man aber nicht mit Rother schließen, daß sie überhaupt unnötig sind; sonst hätte ich eben nicht meine jetzt bestätigten Ergebnisse erzielt.

Das Hauptergebnis meiner Arbeit 1921 sah ich im besonderen darin, daß ich deutliche Unipolarität der Stromleitung bei Elektroden aus verschiedenem Material erzielte, Verhältnis der Stromstärken in beiden Richtungen bis zu 1:400, was mich veranlaßte, den Mechanismus der beobachteten Entladung als einen Elektronenaustritt unter Wirkung hoher Feldstärken aufzufassen. Diese Messungen sind noch nicht von Rother bestätigt, da er nur gleiches Material anwandte. Rother bezweifelt aber meine Messungen aus allgemeinen Erwägungen heraus und unter Bezugnahme auf Messungen von Rohmann.[1]) Meiner Meinung nach müßte Rother jetzt, da er meine Messungen mit gleichen Elektroden bestätigt hat, auch die Richtigkeit meiner Messungen mit ungleichen Elektroden als wahrscheinlich annehmen. Die Rohmannschen Messungen können nicht als Gegenbeweise angesehen werden, da die obengenannten notwendigen Kautelen nicht erfüllt sind, zum Beispiel waren die Stromstärken mehr als 10 Millionenmal größer.[2])

1) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 311. 1925.
2) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 882. 1925.

Im Zusammenhange hiermit möchte ich auf eine neue Arbeit von Millikan und Eyring[1]) hinweisen, wo bei dünnen Wolframdrähten, die als Kathode zentrisch in einem Rohr ausgespannt sind, im höchsten Vakuum „Feldströme" bis zu 10^{-4} Ampere beobachtet werden. Die Angaben über kritische Feldstärken gehen bis zu $4{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm.

Königsberg, I. Physikalisches Institut.

1) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. 27. S. 51. 1926.

(Eingegangen 17. November 1926)

9. *Über den Comptoneffekt*; von E. Schrödinger

Nach der Wellentheorie des Lichtes lassen sich bekanntlich alle Änderungen der *Frequenz* und der *Wellennormale* auf Grund sehr einfacher und allgemeiner Betrachtungen über die *Phase* vorhersagen, ohne auf irgendwelche Details des Vorgangs einzugehen. Ich denke an Überlegungen von der folgenden Art: eine Lichtwelle mit der Phase

$$2\pi\nu\left[t-\frac{n}{c}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right]$$

falle aus der Richtung der positiven z auf die xy-Ebene, welche die Trennungsfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes n (für $z>0$) und n' (für $z<0$) bilde. Setzt man die gebrochene Welle an mit der Phase

$$2\pi\nu'\left[t-\frac{n'}{c}(\alpha' x+\beta' y+\gamma' z)+\delta\right]$$

und verlangt für $z=0$ eine *konstante*, das heißt von x, y, t unabhängige Phasendifferenz, so ergibt sich

$$\nu'=\nu, \qquad n'\alpha'=n\alpha, \qquad n'\beta'=n\beta,$$

d. h. die Snelliusschen Brechungsgesetze. Die Schlußweise ist so allgemein, daß sie z. B. unverändert auch für Kristalle gilt. Sie ist auch ohne weiteres auf bewegte Trennungsflächen übertragbar. Ein detaillierteres Eingehen auf den elektromagnetischen Vorgang wird immer erst nötig, wenn man sich auch für die *Intensitäten* interessiert (Fresnelsche Reflexionsformeln).

Wenn nun die Vermutung zutrifft, daß wir in den de Broglieschen Wellen ein der Wellenoptik ebenbürtiges Mittel in der Hand haben zur Beherrschung derjenigen Vorgänge, die früher ausschließlich als Korpuskelbewegungen aufgefaßt worden waren, so ist zu erwarten und zu fordern, daß wir auf Grund ganz einfacher Phasenbetrachtungen von der

oben angeführten Art die beim Comptoneffekt auftretende Richtungs- und Frequenzänderung der Ätherwelle in ihrem Zusammenhang mit der Geschwindigkeitsänderung des Elektrons verständlich machen können. Denn auch die letztere ist ja nach de Broglies Auffassung beschreibbar als Richtungs- und Frequenzänderung einer Welle, nämlich einer de Broglie-Welle. Ein genaueres Eingehen auf die Wellenmechanik des Vorganges, wie W. Gordon[1]) es kürzlich mit vollem Erfolg durchgeführt hat, wird erst zur Bestimmung der Intensitäten nötig sein. Da letztere nun ziemlich langwierig und verwickelt ist, dürfte die im folgenden mitgeteilte einfache und anschauliche Betrachtung, die alles *außer* der Intensität liefert, immerhin ganz erwünscht sein.

Wir knüpfen an ein Resultat der klassischen Optik an. „Wenn in einem durchsichtigen, homogenen, isotropen Medium, dessen Brechungsindex von seiner Dichte abhängt, ein Lichtstrahl von der Wellenlänge λ eine Kompressionswelle (Schallwelle) von der Wellenlänge Λ kreuzt, so wird, wie L. Brillouin[2]) durch rein klassische Rechnung gezeigt hat, der Lichtstrahl an den Schallwellenebenen teilweise regulär reflektiert, wofern zwischen den beiden Wellenlängen und dem Glanzwinkel ϑ die aus der Theorie der Röntgenstrahlreflexion wohlbekannte Braggsche Beziehung

$$2\Lambda \sin\vartheta = \lambda \tag{1}$$

für Reflexion *erster* Ordnung ($= \lambda$, nicht $= k\lambda$) besteht. Dies ist angenähert gesprochen, sofern man die Lichtgeschwindigkeit als sehr groß ansehen kann gegen die Schallgeschwindigkeit. Genauer gesagt verhält es sich wie an einem *bewegten* Spiegel: der Reflexionswinkel ist dem Einfallswinkel nicht genau gleich, der Lichtstrahl erleidet Dopplerverschiebung, und auch (1) ist so zu korrigieren, wie es für einen *bewegten* Kristall der Fall wäre".

Diese Sätze sind einer älteren Arbeit entnommen[3]), in

---

1) W. Gordon, Ztschr. f. Phys. 40. S. 117. 1926. Hr. Gordon war so freundlich, mir Einsicht in sein Manuskript zu gewähren, wodurch ich zu der folgenden einfachen Darstellung geführt wurde, die in nuce auch Hrn. Gordons Behandlung zugrunde liegt.

2) L. Brillouin, Annales de Phys. 17. S. 88. 1923.

3) E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 25. 89. 1924.

welcher sodann mit Befriedigung festgestellt wird, daß das Brillouinsche Resultat sich auch aus der Annahme eines quantenhaften Energie- und Impulsaustausches zwischen den beiden Wellen gewinnen läßt. Man war damals eben der Meinung, daß unsere ganze Naturerklärung in letzter Linie auf solchen Quantenbilanzen aufbauen müsse und freute sich jedesmal, wenn ein vertrauenswürdiges klassisches Resultat sich mühelos von der alten auf die neue Basis herüberschieben ließ. Wir gehen jetzt sozusagen den umgekehrten Weg. Wir zeigen, daß sich in enger Anlehnung an das oben genannte Brillouinsche Resultat eine wellenmechanische Deutung der Comptonschen Beziehungen geben läßt, welche nicht minder einfach ist als die quantenmäßige Impuls-Energiebetrachtung.

Eine ebene Sinuswelle

$$\psi \sim e^{\frac{2\pi i}{h}\left[h\nu t - \frac{h\sqrt{\nu^2-\nu_0^2}}{c}(\alpha x+\beta y+\gamma z)\right]}, \tag{2}$$

wobei

$$\alpha^2+\beta^2+\gamma^2=1, \qquad \nu_0 = m_0 c^2/h$$

(m_0 = Ruhmasse des Elektrons, h = Planckkonstante, c = Lichtgeschwindigkeit),

genügt im feldfreien Raum der in letzter Zeit von vielen Seiten[1]) aufgestellten relativistischen ψ-Wellengleichung:

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\ddot{\psi} - \frac{4\pi^2\nu_0^2}{c^2}\psi = 0,$$

und gehört nach de Broglie zu einem Elektron, das mit der Energie $h\nu$ in der Richtung α, β, γ bewegt ist. Daraus errechnet man in bekannter Weise, daß

$$\frac{h\nu}{c}, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2-\nu_0^2}}{c}\cdot\alpha, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2-\nu_0^2}}{c}\cdot\beta, \quad \frac{h\sqrt{\nu^2-\nu_0^2}}{c}\cdot\gamma$$

der Vierervektor „Energie-Impuls" des korrespondierenden Elektrons ist. Vom Standpunkt der Welle wollen wir ihn als „Vierervektor Ausbreitung" bezeichnen, und zwar wollen wir

1) O. Klein, Zeitschr. f. Phys. 37. S. 895. 1926; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81. S. 109. 1926; V. Fock, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 242. 1926; Th. De Donder u. H. van den Dungen, Compt. rend., 5. Juli 1926; L. de Broglie, Compt. rend., 26. Juli 1926; J. Kudar, Ann. der Physik 81. S. 632. 1926; W. Gordon, a. a. O.

mit diesem Ausdruck belegen die Koeffizienten von ct, $-x$, $-y$, $-z$ in der Phase $\left(\text{nach Ablösung des Faktors } \frac{2\pi}{h}\right)$ *für eine ganz beliebige ebene Sinuswelle*, sei es ψ-Welle, sei es Ätherwelle, sei es sonst etwas. „Ausbreitung" ist also ein rein wellenkinematischer Begriff und hat die Komponenten

$$(3)\quad \frac{h}{c}\cdot \text{Frequenz},\quad \frac{h\alpha}{\text{Wellenlänge}},\quad \frac{h\beta}{\text{Wellenlänge}},\quad \frac{h\gamma}{\text{Wellenlänge}},$$

wenn α, β, γ die Richtungskosinus der Wellennormale. Für eine Ätherwelle fallen diese Größen ebenfalls mit den quantentheoretischen Werten von Energie und Impuls zusammen. Doch sollen diese Hinweise auf Quantengrößen nur dazu dienen, uns hinterdrein die Identifizierung unseres Resultats mit dem Comptonschen zu erleichtern — wir operieren mit dem rein wellenkinematischen Begriff (3) der Ausbreitung. — Unter dem *Dreier*vektor Ausbreitung verstehen wir natürlich die Projektion auf den Raum, d. h. den Vektor (3) unter Fortlassung der ersten Komponente.

Nach der bisher stets bewährten Hypothese der Wellenmechanik kommt nun nicht der ψ-Funktion selbst, sondern dem Quadrat ihres Absolutbetrages physikalische Bedeutung zu, und zwar die Bedeutung: Dichte der Elektrizität.[1]) Eine einzelne ψ-Welle vom Typus (2) erzeugt also eine räumlich und zeitlich konstante Dichteverteilung. Superponieren wir jedoch deren zwei — die Konstanten der zweiten seien ν', α', β', γ' — so erkennt man leicht, daß durch ihr Zusammenwirken eine „Welle elektrischer Dichte" entsteht mit einem Ausbreitungsvektor, welcher die Vektordifferenz der Ausbreitungsvektoren der beiden konstituierenden ψ-Wellen ist. Nennen wir die letzteren Vektoren symbolisch A, A', so ist also derjenige der Dichtewelle[2])

$$(4)\qquad D = A - A'.$$

Diese Dichtewelle ist es nun, welche an die Stelle der Schallwelle bei Brillouin tritt. Wenn wir die Annahme machen,

1) Die relativistische Verfeinerung dieses Ansatzes (W. Gordon, a. a. O.) ändert in unserem Falle nichts.

2) Das Vorzeichen ist von geringem Belang, da es lediglich die Rolle der beiden ψ-Wellen vertauscht.

daß an ihre eine Lichtwelle als an einem bewegten Spiegel, jedoch unter Erfüllung des Braggschen Gesetzes, gespiegelt wird, dann stehen, wie wir zeigen werden, unsere vier Wellen: die beiden ψ-Wellen A und A' und die einfallende und die gespiegelte Lichtwelle genau in der Comptonschen Beziehung. Der Unterschied gegenüber dem Brillouinschen Fall der Reflexion an einer Schallwelle ist nur ein quantitativer, sofern die Geschwindigkeit unserer Dichtewelle D im allgemeinen nicht klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit; vielmehr können beliebige Werte bis zur Lichtgeschwindigkeit auftreten (aber niemals Überlichtgeschwindigkeit, was man leicht nachrechnet).

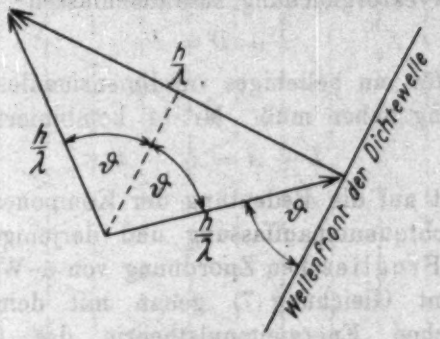


Fig. 1

Der Beweis unserer Behauptung ist leicht zu erbringen. Wir brauchen nämlich gar nicht wirklich die Reflexion am *bewegten* Spiegel zu untersuchen. Da alle vier Wellen und natürlich auch ihre Ausbreitungsvektoren gegen Lorentztransformation invariant sind, können wir durch eine solche die Dichtewelle auf Ruhe transformieren. Die erste (zeitliche) Komponente ihres Ausbreitungsvektors wird dann Null. Ferner ändern sich dann Frequenz (und Wellenlänge) der Lichtwelle bei der Reflexion *nicht*, d. h. die zeitliche Komponente *ihres* Ausbreitungsvektors bleibt bei der Reflexion ungeändert. Endlich gilt die Braggsche Beziehung genau in der Form (1), wenn λ die Wellenlänge der Lichtwelle, Λ diejenige der Dichtewelle, ϑ den Glanzwinkel bezeichnet. Sie läßt sich in die Gestalt bringen:

$$2\frac{h}{\lambda}\sin\vartheta = \frac{h}{\Lambda}, \tag{5}$$

welche wir durch beistehende Fig. 1 erläutern, in der auch die Gleichheit des Reflexionswinkels mit dem Einfallswinkel berücksichtigt ist.

(5) drückt also aus, daß der Dreiervektor der einfallenden Lichtwelle, vermehrt um den Dreiervektor von D, gleich dem Dreiervektor der reflektierten Lichtwelle ist. Die analoge Beziehung gilt aber nach dem oben Gesagten auch für die zeitlichen Komponenten: diese ist ja *Null* für D und bleibt *ungeändert* für die Lichtwelle bei der Reflexion. Nennen wir L bzw. L' die Vierervektoren Ausbreitung für die einfallende bzw. reflektierte Lichtwelle, so können wir all das in die einzige Vierervektorgleichung zusammenfassen[1])

$$L + D = L', \tag{6}$$

welche nun für ein beliebiges vierdimensionales Koordinatensystem Geltung haben muß. Mit (4) kombiniert ergibt sie

$$L + A = L' + A'. \tag{7}$$

Mit Rücksicht auf die Bedeutung der Komponenten von L, L' nach der Lichtquantenauffassung und derjenigen von A, A' nach der de Broglieschen Zuordnung von ψ-Wellen zu Elektronen stimmt Gleichung (7) genau mit dem Ansatz der Comptonschen Energieimpulstheorie des Comptoneffekts überein.

Ganz interessant ist es, die *volle Reziprozität* zwischen den ψ-Wellen einerseits und den Lichtwellen anderseits zu beachten. Die Erscheinung ließe sich ganz ebensogut auffassen als Braggsche Reflexion einer ψ-Welle an dem von zwei sich kreuzenden Lichtwellen erzeugten System von *Interferenzfransen.* In dem oben benützten ausgezeichneten Koordinatensystem *ruht* dasselbe und ist identisch mit O. Wieners System stehender Lichtwellen. Die Beziehungen (4) und (6) sagen aus, daß das Interferenzfransensystem und die Dichtewelle koinzidieren, beide haben den Ausbreitungsvektor D. Das ausgezeichnete Koordinatensystem ist genau dasjenige, welches W. Pauli[2]) einmal zum Studium des Comptoneffekts als das bequemste befunden hat.

1) Das Vorzeichen von D in (6) ist von geringem Belang, da es lediglich die Rolle der beiden Lichtwellen vertauscht.

2) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. 18. S. 272. 1923.

Fig. 2 versucht die Beziehungen zwischen den einander durchdringenden vier Wellenfronten und der gemeinsamen stehenden Welle (gestrichelt) in dem ausgezeichneten Raumzeitsystem zur Darstellung zu bringen. Um das Bild nicht zu verwirren, sind die zwei Lichtwellenfronten nur in der linken, die zwei ψ-Wellenfronten nur in der rechten Hälfte eingezeichnet. Die *Pfeile* deuten die Fortschreitungsrichtung derjenigen Wellenfront an, auf welcher sie senkrecht stehen. Ihre Länge hat keine Bedeutung. Man wolle sie in Gedanken durch Parallelverschiebung in die Mitte der Figur zusammen-

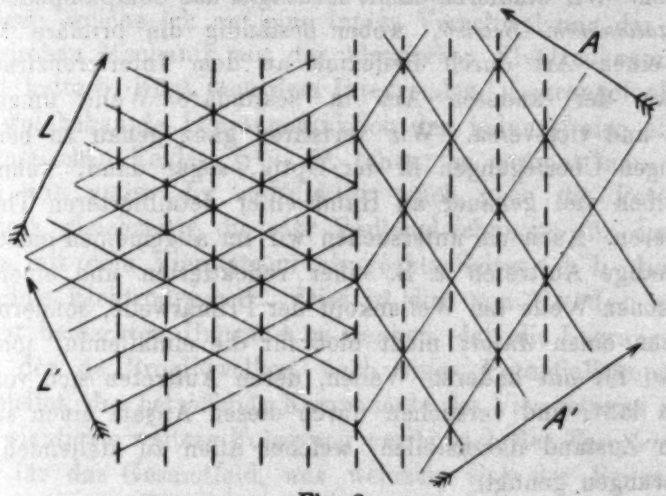


Fig. 2

rücken, so daß die Federn von L' und A' mit den Spitzen von L und A in einem Punkt zusammenstoßen. — Die Braggsche Beziehung (1) ist für jedes der beiden Wellenpaare (L, L') und (A, A') in ihrem Verhältnis zur stehenden Welle als „Kristall" leicht aus der Figur abzulesen. Man kann also sagen:

Die Richtungs- und Frequenzgesetze des Comptoneffektes sind vollkommen gleichbedeutend mit der Aussage, daß das beteiligte Lichtwellenpaar und das beteiligte ψ-Wellenpaar zu einer und derselben „Netzebenenschar" in der (auf bewegten Kristall verallgemeinerten) Braggschen Beziehung für Reflexion erster Ordnung stehen; wobei jene gedachte Netzebenenschar von vornherein beliebige Stellung, beliebigen Ebenenabstand und beliebige translatorische Unterlichtgeschwindigkeit haben kann.

Einem begrifflichen Einwand möchte ich noch begegnen. Man könnte sagen: ja aber, das primär Gegebene beim Comptoneffekt ist doch *eine* Lichtwelle und *ein* in bestimmter Weise bewegtes Elektron, also, sagen wir, *eine* ψ-Welle; wo kommt denn zunächst einmal die *zweite*, passend ausgesuchte ψ-Welle her, welche mit der vorgegebenen zusammen einen passenden „Braggschen Spiegel" für die vorgegebene Lichtwelle bilde? — Darauf ist zu erwidern, daß zur Beantwortung solcher Fragen solch einfache Phasenüberlegungen, wie wir sie hier angestellt haben, natürlich absolut nicht hinreichen können. Wir studieren damit sozusagen das Comptonphänomen *in stationärem Betrieb*, wobei beständig die primäre Welle der einen Art durch Reflexion an dem Interferenzfransensystem der anderen Art in sekundäre Welle umgesetzt wird und vice-versa. Wir verfahren ganz genau so bei den analogen Überlegungen in der Optik, sogar dann, wenn wir dieselben viel genauer an Hand einer detaillierteren Theorie studieren. Auch da untersuchen wir im allgemeinen nicht das erstmalige Auftreten z. B. einer reflektierten und einer gebrochenen Welle am Wellenkopf der Primärwelle, sondern wir machen einen *Ansatz* nicht bloß für die einfallende, sondern ebenso für *alle* anderen Wellen, deren Auftreten sich voraussehen läßt, und versuchen durch diesen Ansatz einen stationären Zustand darzustellen, welcher allen zu stellenden Anforderungen genügt.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 30. November 1926)

10. *Der Energieimpulssatz der Materiewellen;* von E. Schrödinger

Das *Hamiltonsche Prinzip*, aus welchem die exakte relativistische Differentialgleichung der de Broglieschen Wellen gewonnen werden kann[1]), scheint die Hoffnungen voll zu rechtfertigen, welche ich auf eine innige Verschmelzung der undulatorischen Mechanik mit der klassischen Elektrodynamik gesetzt hatte.[2]) Fügt man dem Integranden („Lagrangefunktion") die wohlbekannte Lagrangefunktion des ladungsfreien elektromagnetischen Feldes, $\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{E}^2$, hinzu, so gewinnt man, wenn man nun außer der ψ-Funktion auch noch die Potentiale variiert, gleichzeitig die vier Wellengleichungen für die letzteren mit dem Viererstrom als rechte Seiten, d. h. die vollständige Elektrodynamik. Dies ist dem von Gordon a. a. O. zuerst bemerkten Umstand zu danken, daß die Lagrangefunktion der de Broglie-wellen, nach einer Potentialkomponente abgeleitet, die betreffende Komponente des Viererstroms ergibt. Als wichtigste weitere Folgerung ergibt sich der *Energieimpulssatz* für das Gesamtfeld, aus welchem sich der Beitrag der Ladungen, d. h. der ψ-Funktion, zum Energieimpulstensor ablesen läßt. Es ist mir ganz klar, daß all dies in den sehr allgemeinen Darstellungen von O. Klein[3]) und de Donder[4]) irgendwie mit enthalten sein muß. Es scheint aber nicht überflüssig, diese Zusammenhänge auch ohne Beziehung auf die Gravitationstheorie und die interessante fünfte Koordinate in möglichst einfacher Form herauszustellen, besonders mit Rücksicht auf eine sehr erhebliche Kluft, welche immer noch zwischen

1) O. Klein, Zeitschr. f. Phys. 37. S. 895. 1926; V. Fock, ebendort 38. S. 242. 1926; J. Kudar, Ann. d. Phys. 81. S. 632. 1926; W. Gordon, Ztschr. f. Phys. 40. S. 117. 1926.

2) Ann. d. Phys. 79. S. 754. 1926.

3) a. a. O.

4) Th. de Donder u. H. van den Dungen, Compt. rend. 5. Juli 1926.

dieser schönen, in sich geschlossenen Feldtheorie und der Erfahrung gähnt (siehe den Schluß dieser Note).

Wir verwenden Wellengleichung und Hamiltonprinzip in der von Gordon a. a. O. mitgeteilten Form. Die erstere lautet (über zweimal auftretende Indizes stets von 1 bis 4 zu summieren!):

$$\left[\left(\frac{\partial}{\partial x_a} + i\varphi_a\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_a} + i\varphi_a\right) - k^2\right]\psi = 0, \tag{1}$$

wobei gesetzt ist:

$$x_1,\ x_2,\ x_3 = x,\ y,\ z;\quad x_4 = ict$$

$$\varphi_1,\ \varphi_2,\ \varphi_3 = \frac{2\pi e}{hc}\cdot \mathfrak{A}_x,\ \mathfrak{A}_y,\ \mathfrak{A}_z;\quad \varphi_4 = \frac{2\pi e}{hc}\cdot iV$$

$$k^2 = \frac{4\pi^2 m_0^2 c^2}{h^2}. \tag{2}$$

$\mathfrak{A}$, V die Potentiale; e, m_0, c, h die geläufigen universellen Konstanten. $i = \sqrt{-1}$. Es ist besonders hervorzuheben, daß durch Einführen der Vierervektoren mit imaginärer vierter Komponente die Realitätsverhältnisse *nicht* verwischt werden. Jenes ist bloß ein formaler Rechenbehelf, um nicht in allen Vierersummen das vierte Glied wegen seines abweichenden Vorzeichens besonders anschreiben zu müssen. Der Übergang zum konjugiert Komplexen berührt daher nur das explizite auftretende i und die ψ-Funktion.

(1) ist nach Gordon a. a. O. aus einem vierdimensionalen Hamiltonintegral mit der (reellen) Lagrangefunktion

$$L_m = (\psi_a + i\varphi_a\psi)(\overline{\psi}_a - i\varphi_a\overline{\psi}) + k^2\psi\overline{\psi} \tag{3}$$

ableitbar. Querstrich = konjugiert komplex. Zur Abkürzung wurde gesetzt

$$\psi_a = \frac{\partial\psi}{\partial x_a},\qquad \overline{\psi}_a = \frac{\partial\overline{\psi}}{\partial x_a}. \tag{4}$$

Der Index a ist also *nach* dem Querstrich zu vollziehen (s. o.). — Beim Bilden der Variationsableitungen sind, wie Gordon bemerkt, ψ und $\overline{\psi}$ *als unabhängig* zu variieren. Man überzeugt sich leicht, daß dies auf dasselbe hinauskommt, wie Realteil und Imaginärteil von ψ unabhängig zu variieren (was das eigentlich Vernunftgemäße ist). So lautet also die eine Variationsableitung

$$\frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{\partial L_m}{\partial\overline{\psi}_a}\right) - \frac{\partial L_m}{\partial\overline{\psi}} = 0, \tag{5}$$

übereinstimmend mit (1); die andere liefert nichts Neues. Multipliziert man (5) mit $\bar{\psi}$, so erhält man leicht

$$(6) \qquad \frac{\partial}{\partial x_a}\left(\bar{\psi}\frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_a}\right) = \bar{\psi}_a \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_a} + \bar{\psi}\frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}} = L_m,$$

letzteres weil L_m in den fünf Größen $\bar{\psi}$ und $\bar{\psi}_a$ homogen vom ersten Grade ist. Geht man zum Konjugiertkomplexen über, so verändert sich die rechte Seite nicht, also durch Subtraktion

$$(7) \qquad \frac{\partial}{\partial x_a}\left(\bar{\psi}\frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_a} - \psi\frac{\partial L_m}{\partial \psi_a}\right) = 0.$$

Dies ist nach Gordon die *Kontinuitätsgleichung der Elektrizität*. Man erkennt

$$(8) \qquad \bar{\psi}\frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_a} - \psi\frac{\partial L_m}{\partial \psi_a} = i\frac{\partial L_m}{\partial \varphi_a}.$$

Wir setzen den *Viererstrom* so an

$$(9) \qquad s_a = -\lambda\frac{\partial L_m}{\partial \varphi_a}.$$

wo λ eine noch zu wählende universelle reelle Konstante. Wir meinen mit den s_a die vier Größen, die in der Lorentzschen Theorie hießen

$$(10) \qquad s_1,\ s_2,\ s_3 = \varrho\frac{\mathfrak{v}}{c},\ s_4 = i\varrho.$$

Nun ergänzen wir unsere Lagrangefunktion (3) derart, daß wir durch Variieren der φ_a die Gesetze des elektromagnetischen Feldes aus ihr erhalten, was wegen (9) möglich ist. Wir setzen

$$(11) \qquad L_e = \frac{1}{4}f_{\alpha\beta}f_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta}\right)\left(\frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta}\right)$$

mit der Abkürzung

$$(12) \qquad f_{\alpha\beta} = \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Nach (2) und geläufigen Formeln bedeuten

$$(13) \begin{cases} f_{14} = -\frac{2\pi e}{hc}i\mathfrak{E}_x,\ f_{24} = -\frac{2\pi e}{hc}i\mathfrak{E}_y,\ f_{34} = -\frac{2\pi e}{hc}i\mathfrak{E}_z; \\ f_{23} = \frac{2\pi e}{hc}\mathfrak{H}_x,\ f_{31} = \frac{2\pi e}{hc}\mathfrak{H}_y,\ f_{12} = \frac{2\pi e}{hc}\mathfrak{H}_z; \end{cases}$$

wo $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ das Feld in gewöhnlichen Einheiten. Nun nehmen wir als Lagrangefunktion

$$(14) \qquad L = L_m + L_e$$

und erhalten durch Variieren von φ_β in bekannter Weise

$$\frac{\partial f_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial L}{\partial \varphi_\beta} = -\frac{s_\beta}{\lambda}. \tag{15}$$

Mit dem Konstantenwert

$$\lambda = \frac{hc}{8\pi^2 e}$$

stellt (15) das sogen. *zweite Quadrupel der Maxwell-Lorentzschen* Gleichungen dar, während das *erste* durch (12) identisch erfüllt ist. Mit (12) und der Maxwellschen Nebenbedingung $\left(\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0\right)$ geht (15) in die Wellengleichungen der Potentiale über

$$\frac{\partial^2 \varphi_\beta}{\partial x_\alpha \partial x_\alpha} = -\frac{s_\beta}{\lambda}. \tag{15'}$$

Aus (15') (und der Maxwellschen Nebenbedingung) ist nun leicht zu verifizieren, daß

$$\frac{\partial T_{\varrho\sigma}}{\partial x_\sigma} = -\frac{f_{\varrho\sigma} s_\sigma}{\lambda}, \tag{16}$$

wo

$$T_{\varrho\sigma} = f_{\varrho\alpha} f_{\sigma\alpha} - \delta_{\varrho\sigma} L_e \tag{17}$$

der bekannte Maxwellsche Spannungsenergieimpulstensor ist (von einer universellen Konstante abgesehen). Die rechte Seite in (16) bedeutet bei Lorentz die von der Feldkraft den Elektronen entzogene Energie bzw. Impulse. Diese rechte Seite läßt sich nun vermöge (9) und der ψ-Wellengleichung (5) gleichfalls als Divergenz eines Tensors, des Energieimpulstensors der Ladung (oder der „Materie") darstellen. Zunächst hat man

$$\begin{cases} -\frac{f_{\varrho\sigma} s_\sigma}{\lambda} = \\ = \left(\frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial \varphi_\varrho}{\partial x_\sigma}\right) \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} = \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\varphi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma}\right), \end{cases} \tag{18}$$

letzteres wegen der Quellenfreiheit des Viererstroms [Gleich. (7) mit (8)]. Ferner berechne man

$$\begin{cases} \frac{\partial L_m}{\partial x_\varrho} = \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} \frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\varrho} + \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}} \bar{\psi}_\varrho + \frac{\partial L_m}{\partial \psi} \psi_\varrho + \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} \frac{\partial \bar{\psi}_\sigma}{\partial x_\varrho} \\ \qquad + \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} \frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_\varrho}. \end{cases} \tag{19}$$

Da nun aber nach (4)

$$\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial x_\varrho} = \frac{\partial \psi_\varrho}{\partial x_\sigma} \text{ usw.,} \tag{20}$$

so wird eine Umformung der letzten beiden Glieder analog wie bei der Integration per partes möglich, nach welcher Umformung vier Glieder wegen (5) fortzustreichen sind. Man erhält

$$\frac{\partial L_m}{\partial x_\varrho} = \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma}\frac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\varrho} + \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\bar{\psi}_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma}\right). \tag{21}$$

Dies subtrahieren wir von Gleich. (18) und erhalten

$$\begin{cases} -\frac{f_{\varrho\sigma} s_\sigma}{\lambda} = \frac{\partial L_m}{\partial x_\varrho} - \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\bar{\psi}_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\varrho} + \varphi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma}\right) \\ \quad = \frac{\partial}{\partial x_\sigma}\left(\delta_{\varrho\sigma} L_m - \bar{\psi}_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} - \psi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} - \varphi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma}\right) \\ \quad = -\frac{\partial S_{\varrho\sigma}}{\partial x_\sigma}, \end{cases} \tag{22}$$

indem wir den *Energietensor der Ladungen oder der „Materie"* einführen:

$$S_{\varrho\sigma} = \bar{\psi}_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \bar{\psi}_\sigma} + \psi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \psi_\sigma} + \varphi_\varrho \frac{\partial L_m}{\partial \varphi_\sigma} - \delta_{\varrho\sigma} L_m. \tag{23}$$

Aus (16) und (22) ergibt sich

$$\underline{\frac{\partial}{\partial x_\sigma}(T_{\varrho\sigma} + S_{\varrho\sigma}) = 0} \tag{24}$$

als gemeinsame *Erhaltungssätze der Energie und des Impulses* für das elektromagnetische Feld und das de Broglie sche Wellenfeld zusammengenommen.

Die Ausrechnung ergibt den Tensor $S_{\varrho\sigma}$ *symmetrisch*. Man findet leicht als explizite Darstellung

$$\begin{cases} S_{\varrho\sigma} = \bar{\psi}_\sigma \psi_\sigma + \bar{\psi}_\sigma \psi_\varrho + i\varphi_\sigma(\bar{\psi}_\varrho \psi - \psi_\varrho \bar{\psi}) + \\ \quad + i\varphi_\varrho(\bar{\psi}_\sigma \psi - \psi_\sigma \bar{\psi}) + 2\psi\bar{\psi}\varphi_\varrho\varphi_\sigma - \delta_{\varrho\sigma} L_m, \end{cases} \tag{25}$$

oder auch die folgende, die sich enger an die Gestalt von L_m nach (3) anlehnt:

$$\begin{cases} S_{\varrho\sigma} = (\psi_\varrho + i\varphi_\varrho \psi)(\bar{\psi}_\sigma - i\varphi_\sigma \bar{\psi}) \\ \quad + (\psi_\sigma + i\varphi_\sigma \psi)(\bar{\psi}_\varrho - i\varphi_\varrho \bar{\psi}) - \delta_{\varrho\sigma} L_m. \end{cases} \tag{25'}$$

Der Lauesche Skalar (Diagonalsumme) $S_{\sigma\sigma}$ verschwindet, im Unterschied von $T_{\sigma\sigma}$, *nicht*. Vielmehr findet man leicht

$$S_{\sigma\sigma} = -2(L_m + k^2 \psi\bar{\psi}). \tag{26}$$

Der Gesamttensor gestattet noch folgende, von ähnlichen Fällen her wohlbekannte Darstellung durch die gesamte Lagrangefunktion

$$(27)\quad \begin{cases} T_{\varrho\sigma} + S_{\varrho\sigma} = \dfrac{\partial L}{\partial\left(\dfrac{\partial \varphi_\varrho}{\partial x_\alpha}\right)} \dfrac{\partial \varphi_\sigma}{\partial x_\alpha} + \dfrac{\partial L}{\partial\left(\dfrac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\varrho}\right)} \dfrac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\sigma} + \dfrac{\partial L}{\partial \psi_\varrho} \psi_\sigma \\ \qquad + \dfrac{\partial L}{\partial \psi_\varrho} \psi_\sigma + \dfrac{\partial L}{\partial \varphi_\varrho} \varphi_\sigma - \delta_{\varrho\sigma} L, \end{cases}$$

welche die Parallele zur Darstellung der Hamiltonfunktion durch die Lagrangefunktion in der *Punkt*mechanik ist.

Es sei daran erinnert, daß unsere Tensorkomponenten $S_{\varrho\sigma}$ und $T_{\varrho\sigma}$ die physikalische Dimension cm^{-4} haben. Sie müssen vor der Verwendung mit der Konstante

$$\frac{h^2 c^2}{32\pi^3 e^2}$$

von der Dimension eines Ladungsquadrates multipliziert werden, um physikalisch Energie, Impuls und Spannungen darzustellen (NB. weitere Dimensionsdefekte sind bekanntlich durch Potenzen von c auszugleichen).

Fragt man sich nun, ob diese in sich geschlossene Feldtheorie — von der vorläufigen Nichtberücksichtigung des Elektronendralles abgesehen — der Wirklichkeit entspricht in der Art, wie man das früher von dergleichen Theorien erhofft hatte, so ist die Frage zu *verneinen*. Die durchgerechneten Beispiele, vor allem das H-Atom, zeigen nämlich, daß man in die Wellengleichung (1) *nicht* diejenigen Potentiale einzusetzen hat, welche sich aus den Potentialgleichungen (15′) mit dem Viererstrom (9) ergeben. Vielmehr hat man bekanntlich beim H-Atom in (1) für die φ_α die *vorgegebenen* Potentiale des Kerns und eventueller „äußerer" elektromagnetischer Felder einzutragen und die Gleichung nach ψ aufzulösen. Aus (9) berechnet sich dann die von diesem ψ „erzeugte" Stromverteilung, aus ihr nach (15′) die von ihr erzeugten Potentiale. Diese ergeben dann, zu den vorgegebenen Potentialen hinzugefügt, diejenigen Potentiale, mit denen das Atom als ganzes nach außen wirkt. Man erhält so (bei passender Normierung von ψ, wofür freilich die feldmäßige Begründung ebenfalls fehlt) einerseits die *Neutralisation* der Kernladung auf größere Distanzen, anderseits die

Ausstrahlung. Was den naheliegenden Versuch betrifft, nunmehr diese neugefundenen Potentiale in Gleichung (1) einzutragen und so eine „zweite Näherung" zu berechnen, so ist darüber zu sagen: mit dem *Neutralisationspotential* darf man keinesfalls in dieser Weise verfahren, es würde die Termwerte *völlig* abändern, daher viele weitere Näherungsschritte nötig machen, die, wenn das Verfahren überhaupt konvergiert, ganz gewiß *nicht* zu den richtigen Wasserstoffthermen zurückführen, viel eher (bei Kernladung 2) zu den Heliumatomtermen. Dagegen dürfte man, wenn man mit den *Ausstrahlungspotentialen* in der geschilderten Weise verfährt, tatsächlich die benötigte *Strahlungskorrektion*[1]) erhalten, wenigstens dann, wenn man ansetzt, daß *eine* Eigenschwingung *stark*, alle übrigen nur sehr *schwach* erregt sind.

Gerade die *Geschlossenheit* der Feldgleichungen erscheint somit in eigenartiger Weise durchbrochen. Man kann das heute wohl noch nicht ganz verstehen, hat es aber mit folgenden zwei Dingen in Zusammenhang zu bringen.

1. Der Austausch von Energie und Impuls zwischen dem elektromagnetischen Feld und der „Materie" vollzieht sich eben in Wirklichkeit *nicht* in der kontinuierlichen Weise, wie die feldmäßige Aussage (24) glauben macht.

2. Auch in der Lorentzschen Theorie hat man in die Bewegungsgleichungen des einzelnen Elektrons zunächst nur die Felder der *übrigen* Elektronen, nicht das Eigenfeld einzusetzen. Die Rückwirkung des letzteren ist zum überwiegenden Teil *schon bei Aufstellung der Bewegungsgleichungen* als elektromagnetische *Masse* in Rechnung gestellt. Dem entspricht in Gleichung (1) das Glied mit k^2. In zweiter Näherung ergibt sich dann auch in der Lorentzschen Theorie aus der Rückwirkung des Eigenfeldes die Reaktionskraft der Strahlung.

Ob die Lösung der Schwierigkeit wirklich nur in der von einigen Seiten[2]) vorgeschlagenen bloß *statistischen* Auffassung der Feldtheorie zu suchen ist, müssen wir wohl vorläufig dahingestellt sein lassen. Mir persönlich erscheint diese Auffassung

---

1) Vgl. Ann. d. Phys. 81. S. 129f. 1926.

2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926; 40. S. 167. 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 112. S. 661. 1926; ebenso W. Gordon, a. a. O.

heute nicht mehr[1]) endgültig befriedigend, selbst wenn sie sich praktisch brauchbar erweist. Sie scheint mir einen allzu prinzipiellen Verzicht auf das Verständnis des Einzelvorgangs zu bedeuten.

Erwähnung verdient eine *erfreuliche* Seite der in Rede stehenden Schwierigkeit. Indem die Natur durch ihr wirkliches Verhalten die Geschlossenheit des Systems der Feldgleichungen durchbricht, kommt sie unserem mathematischen Können in staunenswertem Maße entgegen: schon die Theorie des Wasserstoffatoms würde mathematisch unabsehbar verwickelt werden, wenn in der Gleichung (1) die φ_a nicht *vorgegebene* Potentialwerte bedeuteten, sondern wenn zu diesen noch jene hinzuzufügen wären, welche aus der erst zu suchenden Lösung ψ mittels (9) und (15′) sich berechnen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

1) Vgl. Die Naturwissenschaften 12. S. 720. 1924.

(Eingegangen 10. Dezember 1926)

11. *Bemerkungen zur Arbeit von W. Busse: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen“;*[1] *von P. J. Nolan*

In der genannten Arbeit kritisiert Hr. Busse die von mir gegebenen Beweise des Bestehens von gesonderten Gruppen von Ionen in der von gesprühtem Wasser ionisierten Luft. Ich möchte zu einigen seiner Angaben gleich Stellung nehmen.

Busse schreibt (S. 265): „Es ist bezeichnend, daß statt der früher bemerkten 12 Höcker (entsprechend 12 besonderen Ionengrößen) trotz der verfeinerten Messung sich nur noch 3 Höcker angeben lassen. . . .“

Als ich bei meiner Arbeit drei der früher gefundenen Gruppen mit der neueren Methode wieder gefunden hatte, habe ich das vollständige Durcharbeiten der übrigen für unnötig gehalten. Ich schrieb damals: „The results so far given support . . . the previous results. Nothing more than this was contemplated in the present work, for to cover the whole ground once more and to work over all the types of ions previously found would involve a very extensive series of observations the necessity for which has not been shown.“[2])

Hr. Busse berichtet auf Seite 264 von einer angeblichen Fälschung die (im Anschluß an eine weiter unten besprochene Kurve) bei meiner Arbeitsmethode bestehen soll. Meine Volt-Stromkurven zeigen einen Höcker, bei 30 Volt und steigen dann wieder an. Dieser Höcker soll durch die wahre wasserfallelektrische Wirkung verursacht sein, und das weitere Ansteigen der Fälschung zu schulden kommen. Wie kann aber eine solche Fälschung den Höcker bei 170 Volt sowie das weitere Ansteigen erkären? Seine Deutung könnte zwar 2 Höcker erklären, aber nicht drei.

1) Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.
2) Phil. Mag. 1. S. 417. 1926.

Auf Seite 265 gibt Hr. Busse eine zweite und wie es scheint unabhängige Deutung meiner Resultate an. Er schreibt von der bekannten Wirkung des Ionenalters und des Sprühdruckes auf Ionenbeweglichkeiten und versucht diese in Beziehung zu den drei den Voltwerten 40, 170, 650 entsprechenden Beweglichkeiten zu bringen. Es bleibt aber unklar, wie 3 Höcker erscheinen können bei einem Versuch, währenddessen weder Ionenalter noch Sprühdruck sich verändert hatten. Solche Kurven beweisen, meiner Meinung nach, das gleichzeitige Bestehen der drei gesonderten Ionengruppen der genannten Beweglichkeiten.

Ich möchte zum Schluß darauf hinweisen, daß ich „die Nolans Arbeit entnommene Kurve *C* in Fig. 1" (Busse) nicht wiedererkennen kann. Sie ist zwar meinen Kurven etwas ähnlich, keiner aber vollständig gleich. Wenn Busse irgendeine meiner Kurven genommen hätte, so könnte er seine erste Deutung meiner Resultate nicht aufstellen. Der ansteigende, dem ersten Höcker nachfolgende Teil meiner Kurven geht, wenn man ihn geradlinig fortsetzt, entweder durch den Nullpunkt oder durch die Voltachse, nie aber durch die Stromachse, wie das bei der von Busse gezeichneten Kurve der Fall ist, und wie es sein muß, damit die Bussesche Deutung überhaupt möglich sein kann.

Dublin, University College, November 1926.

(Eingegangen 20. November 1926)

12. *Entwicklung einer Exponentialgleichung zur Darstellung des Funkenpotentials nach experimentellen Unterlagen, unter Berücksichtigung einer Elektrodenfunktion;*

von Fr. Klingelfuss

I.

Über das Funkenpotential liegen, außer in der Monographie von Townsend im Handbuch für Radiologie (1), eine sehr eingehende Bearbeitung von Schumann (2) und eine mehr kritische Behandlung von Günther-Schulze (3) vor; Schumann versucht in einem besonderen Teil die Townsendschen Ansätze für Entladungen in verdünnnten Gasen auf Funkenentladungen in Luft von Atmosphärendruck für verschiedene Elektrodenformen anzuwenden und kommt über den von ihm eingeschlagenen Weg, indem er $\frac{V_0}{\delta} f = \mathfrak{E}_0$ setzt und das die Durchbruchfeldstärke nennt, zu einem Ausdruck (S. 177), der den Messungen für ein kleines Schlagweitengebiet genügt, aber nicht, wie er selbst sagt, für andere Verhältnisse paßt, so daß er in solchen Fällen auf die strenge Lösung verzichtet (S. 204 und 224).

Die von Schumann gegebene Definition der Durchbruchfeldstärke wird von Günther-Schulze beanstandet mit dem Einwand, es sei dabei das, was er Elektrodenstörung nennt, nicht hinreichend berücksichtigt (a. a. O., S. 25 und 69).

Wir möchten hier vorweg mitteilen, daß die Elektrodenstörung in der Auffassung nach Günther-Schulze nicht identisch ist mit dem, was wir im nachfolgenden als Elektrodenfunktion in die Gleichungen einführen; die Elektrodenfunktion stellt sich als eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Form und Größe und von dem Abstand der Elektroden dar, die mit wachsender Schlagweite einem endlichen konstanten Werte zustrebt, während eine Elektrodenstörung in der Auffassung

nach Günther-Schulze allenfalls bei sehr kleinen Schlagweiten in Frage kommen könnte, worauf aber hier nicht näher eingetreten wird.

Nun führt die Untersuchung der Beziehungen zwischen Schlagweite und Funkenpotential an Hand des vorliegenden Versuchsmaterials für das Elektrodenpaar Spitze–Platte einerseits und andererseits für zwei gleiche Kugeln — wobei sich ebene Platten wie Kugeln mit großen Durchmessern in die Gleichungen einsetzen lassen — zu einer Exponentialgleichung für die Darstellung des Funkenpotentials, die in ihrer Form mit den aus den Townsendschen Ansätzen sich ergebenden Gleichungen übereinstimmt. Es hat daher den Anschein, daß der im folgenden eingeschlagene Weg zur Darstellung bestimmter Gesetzmäßigkeiten, die sich für die Elektroden Spitze, Kugeln und ebene Platten ergeben, für die Aufklärung der komplizierten Vorgänge bei Funkenentladungen in gewöhnlicher Luft beizutragen geeignet sei.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gaben in Verbindung mit der vorerwähnten Bearbeitung von Schumann[1], eigene, durch Jahrzehnte hindurch ausgeführte Spannungsmessungen an Induktorien mit dem Elektrodenpaar Spitze–Platte, über die mehrfach berichtet wurde (4). Befruchtend auf diese Untersuchungen wirkten besonders zwei Umstände: erstens wurde es möglich, das Funkenpotential bei Entladungen an Induktorien sehr genau zu charakterisieren (5), zweitens gab die Kontrolle der für gewisse Schlagweiten δ an einer Meßspule n_3 mit dem Sklerometer abgelesenen Spannung S mit gleichzeitig aufgenommenen Röntgenspektren, die nach $V_{max} = \frac{12{,}34}{\lambda_{min}}$ photometrisch ausgewertet wurden, ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand, innerhalb geeigneter Spannungsgebiete in der Formel

$$V_{2\,max} = 2^n\sqrt{2} \cdot \frac{n_2}{n_3} (S - a)$$

die Bestimmungsgrößen genau festzulegen und daraus die Konstanten a und b in der Formel

$$V_{2\,max} = a(\delta + b)$$

1) Das Buch von Günther-Schulze erschien erst später.

zu ermitteln. Über diese Untersuchungen soll a. O. berichtet werden. Wir machen im folgenden nur von der zweiten der beiden Gleichungen Gebrauch. Der lineare Ausdruck gilt nur für Spannungen größer als $\sim 60\ KV_{max}$ (im folgenden ist ohne weiteres für alle Spannungen der Scheitelwert zu verstehen). Die kleinste Schlagweite, von der ab die lineare Gleichung Gültigkeit hat, bezeichnen wir für das Elektrodenpaar Spitze–Platte mit δ_0.

Die mit der Spitze sich ergebende lineare Zunahme der Spannung mit der Schlagweite oberhalb der Schlagweite δ_0 findet Peek auch bei Kugeln oberhalb einer gewissen Schlagweite, die wir für Kugeln mit $\delta_{ü}$ bezeichnen wollen, bestätigt (2) S. 16. Hierüber liegen allerdings widersprechende Angaben vor. Wir dürfen aber aus Ähnlichkeiten, die sich für Kugeln verschiedener Größe ergeben und auch für die Spitze, für die wir $D = 0$ setzen, gelten, die Richtigkeit der Peekschen Angabe als zutreffend annehmen. Wir werden darauf zurückkommen. Wir bezeichnen zur Charakterisierung für Schlagweiten $\delta \geqq \delta_{ü}$ die Spannungen mit

$$V_l = \varphi(\delta \geqq \delta_{ü}, D).$$

Unterhalb der Schlagweite $\delta_{ü}$, wo die Funktion nicht mehr das lineare Gesetz befolgt, wollen wir die Spannung mit

$$V_s = \varphi(\delta \leqq \delta_{ü}, D)$$

bezeichnen. Die Spannungsdifferenz, die sich ergibt, wenn V_s von V_l subtrahiert wird, bezeichnen wir mit V_d und kommen damit zu unserm Ansatz, wonach

$$V_s = V_l - V_d \tag{1}$$

ist (vgl. Fig. 1).

Die mit Kugeln gemessenen Spannungen, soweit im folgenden darauf Bezug genommen wird, sind Mittelwerte nach Berechnungen von Schumann und finden sich bei Landolt-Börnstein (Roth-Scheel) Tabellen (6), wo auch die einschlägige Literatur angegeben ist. Beides findet sich auch in den Büchern von Schumann (2) und Günther-Schulze (3) angegeben. Wir zitieren hierfür kurz Tafel I, *R—S*.

Für den linearen Teil der Funktion $V_l = \varphi(\delta \geqq \delta_{ü}, D)$ können wir auf Grund der Erfahrung schreiben

$$V_l = a\,\delta + \mathfrak{S}, \tag{2}$$

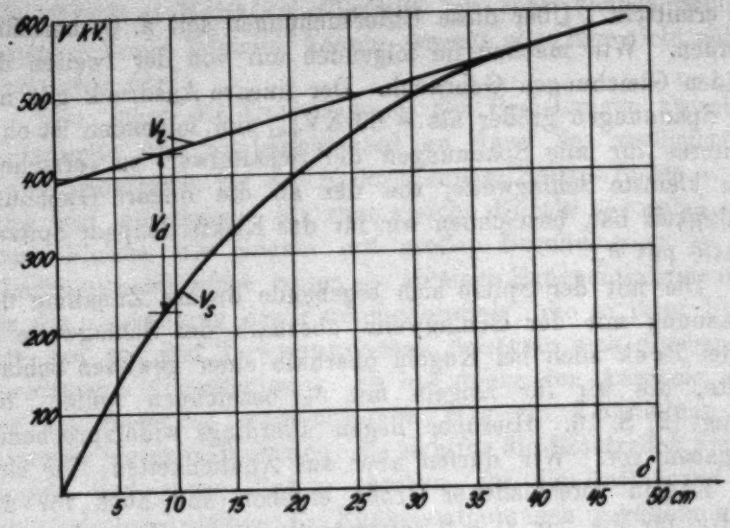
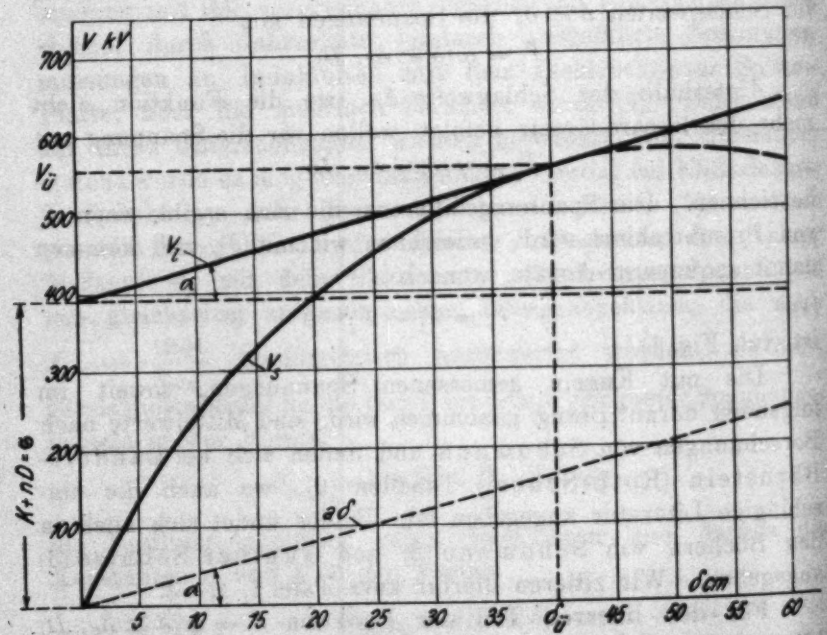


Fig. 1



Die Fortsetzung der V_s-Kurve über δ_a hinaus ist gerechnet nach (6a)

Fig. 1a

wo a eine Konstante ist und $\mathfrak{S}$ ein von den Elektroden abhängiges Glied darstellen soll.

Wir setzen daher, um das auszudrücken

$$\mathfrak{S} = k + n D, \tag{3}$$

wo D der Durchmesser kugelförmiger Elektroden, n ein konstanter Faktor und $k = \mathfrak{S}$ für $D = 0$ sein sollen. D_0 setzen wir für das Elektrodenpaar Spitze–Platte (im folgenden kurz mit Spitze bezeichnet). Wir schreiben daher

$$[V]_{\delta \geqq \delta_0} = V_i = a\,\delta + k + n D. \tag{4}$$

Für die Spitze[1]), also $D = 0$, haben vorerwähnte eigene Messungen an Induktorien, bei denen die Scheitelspannung V_i in gewissen Spannungsgebieten mit Röntgenstrahlenspektren nach $V_{max} = \frac{12{,}34}{\lambda_{min}}$ verglichen wurden, ergeben

$$a = 4{,}0416 \text{ KV},$$
$$k = 40{,}416 \text{ KV}$$

gültig für 50 Unterbrechungen/*S*. Wir benützen diese Zahlen zur Bestimmung der weiterhin nötigen Koeffizienten im Falle von Kugelelektroden.

Für Kugeln $D > 0$ wird nach (4) die Spannung V_i für die gleiche Schlagweite um $n D$ größer als für $D = 0$. Zieht man nun an die Kurve V_s nach der von Peek gemessenen Reihe für $D = 25$ cm, die wir der Tafel I R—S entnehmen und die von $\delta = 0{,}05$ bis $\delta = 40$ cm reicht, eine Parallele zu der Geraden nach $V_i - \mathfrak{S} = a\,\delta$ (vgl. Fig. 1 a), so stellt die Nullordinate dieser Geraden die Länge $k + n D$ in (4) dar; die Gerade berührt die Kurve von V_s für D_{25} unter dem Tangentenwinkel α, so daß für den Berührungspunkt

$$\frac{d V_s}{d \delta} = \operatorname{tg} \alpha = a$$

ist.

---

1) Die hier in Betracht kommenden Spitzen werden an einem 8—10 mm dicken Messingstab unter einem Winkel von etwa 22° auf der Drehbank hergestellt. Der Durchmesser der kreisförmigen Platte beträgt etwa ein Viertel der größten Ausziehbarkeit der auf dem Induktorium angebrachten Funkenstrecke.

Der Berührungspunkt liegt dann nach unserer Annahme bei der Schlagweite δ_d für $D = 25$ cm; für $\delta = 0$ ist nach Fig. 1 also $V_d = k + n D = \mathfrak{S}$ und für $\delta = \delta_d$ ist $V_d = 0$.

Durch Subtraktion der von Peek gemessenen Kurve von der nach (4) berechneten Geraden ergeben die Differenzen die bezüglichen Zahlen für V_d.

Für Schlagweiten zwischen $\delta_d/2$ und δ_d gibt die Formel

$$(5) \qquad [V]_{\delta_d/2}^{\delta_d} = a\delta + \mathfrak{S} - \frac{(\delta_d - \delta)^2}{\sqrt{D}},$$

die aus den Differenzen $V_l - V_d$ gebildet wurde, gute Näherungswerte, die sich für alle Kugeldurchmesser bestätigen. (Für $D = 0$ läßt sich diese Formel nicht benutzen.)

Die Kurve von Peek für $D = 25$ cm läßt sich durch die Gleichungen (6) und (6a) ausdrücken, von denen die eine von $\delta = 1$ bis $\delta = 13$ cm, die andere von $\delta = 13$ bis $\delta = 40$ cm $= \delta_d$ reicht.

$$(6) \qquad [V]_{D=25,\ \delta=1\text{ cm}}^{\delta=13\text{ cm}} = 30{,}94\,\delta - 0{,}6\,\delta^2,$$

$$(6a) \qquad [V]_{D=25,\ \delta=13\text{ cm}}^{\delta=40\text{ cm}} = 72{,}91 + 20{,}04\,\delta - 0{,}2\,\delta^2.$$

Setzt man den Differentialquotient der Gleichung (6a) $= a = 4{,}0416$, so ergibt sich für denselben die Schlagweite zu $\delta = 39{,}996$ cm also ~ 40 cm. Die Reihe für $D = 25$ ist also bei unserm δ_d abgebrochen.[1]) [Übrigens erreicht die nach (6a) berechnete Kurve schon für $\delta = 50{,}1$ cm ein Maximum. Vgl. Fig. 1a.]

Wir wollen auch die Spannung bei der Schlagweite δ_d mit V_d bezeichnen; für die Peeksche Kurve von $D = 25$ ist dann $V_d = 555$ KV. Ferner bezeichnen wir den Winkel, den der Strahl oy in Fig. 2 mit der Abszissenachse einschließt, mit β. Dann ist

$$(7) \qquad \frac{V_d}{\delta_d} = \operatorname{tg}\beta = 13{,}875.$$

Ähnliche Werte für $\operatorname{tg}\beta$ erhält man aus den entsprechenden Zahlen für andere Kugeln der Tafel I, *R—S*. Setzen wir für

1) Der Grund für den Abbruch der Kurven findet sich, wie ich nachträglich sehe, bei Schumann (2) S. 210 und 225 erklärt.

die Spitze für $V_a = V_0$ wie für $\delta_a = \delta_0$ und nehmen einmal an, es sei nach (7) auch

$$V_0 = \delta_0 \operatorname{tg} \beta , \tag{8}$$

d. h. es liege das δ_a für die Spitze ebenfalls auf dem Strahl $o\,y$, dann wird, da andererseits nach (2) auch $V_0 = a\,\delta_0 + k$ ist, durch Gleichsetzen mit (8),

$$\delta_0 = \frac{k}{\operatorname{tg} \beta - a} \tag{9}$$

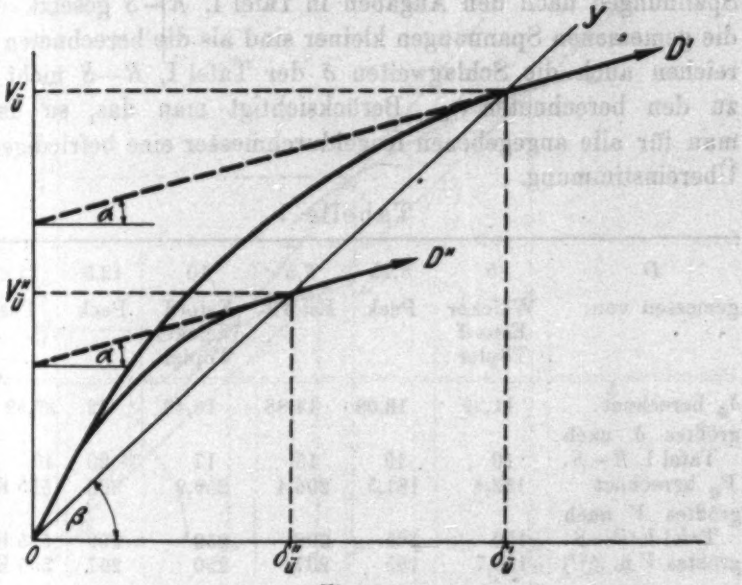


Fig. 2

und man erhält für

$$\delta_0 = 4{,}11 \text{ cm},$$

wofür nach (2) die Spannung zu

$$V_0 = 57 \text{ KV}$$

sich berechnet.

Wir setzen nun allgemein

$$\delta_a = r \cdot D + \delta_0 \tag{10}$$

und erhalten durch Rechnung, wenn wir für $D = 25$ $\delta_a = 40$ einsetzen,

$$r = 1{,}4356.$$

Wir setzen ferner

$$V_a = m\,D + V_0 , \tag{11}$$

woraus wir

$$m = 19{,}92$$

erhalten, wenn wir für $D = 25$ $V_ü = 555$ nach Peeks Zahlen einsetzen.

Für einige in Tafel I, *R—S* angegebene Kugeldurchmesser sind in Tab. 1 die nach (10) und (11) berechneten Grenzschlagweiten $\delta_ü$ und bezüglichen Spannungen $V_ü$ zusammengestellt. Darunter sind die Zahlen für die größten Schlagweiten und Spannungen nach den Angaben in Tafel I, *R—S* gesetzt. Wo die gemessenen Spannungen kleiner sind als die berechneten $V_ü$, reichen auch die Schlagweiten δ der Tafel I, *R—S* nicht bis zu den berechneten $\delta_ü$. Berücksichtigt man das, so findet man für alle angegebenen Kugeldurchmesser eine befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 1

D	5	6,25	7,5	10	12,5	25 cm
gemessen von:	Weicker Estorff Töpler	Peek	Estorff	Estorff Weicker Töpler	Peek	Peek
$\delta_ü$ berechnet . .	11,29	13,08	14,88	18,47	22	39,99 cm
größtes δ nach Tafel I, *R—S*.	10	10	15	17	20	40 cm
$V_ü$ berechnet .	156,6	181,5	206,4	256,2	306	555 KV
größtes V nach Tafel I, *R—S*.	150	165	208	252	299	555 KV
größtes V n. (5)[1])	150,7	165	207	250	297	555 KV

Setzen wir die Ausdrücke (11) und (4), indem wir dann $\delta = \delta_ü$ zu setzen haben, einander gleich, so läßt sich das n eliminieren und man erhält als numerischen Wert

$$n = 14{,}12.$$

Wir erhalten also allgemein die numerische Gleichung

$$(4a) \qquad [V]_{\delta \geqq \delta_ü} = V_l = 40{,}4 + 4{,}04\,\delta + 14{,}12\,D.$$

Dieser Teil der Funktion von $V = \varphi(\delta, D)$ interessiert uns hier aber nur insofern, als unser Ansatz (1) zur Bestimmung von V_s das V_l enthält. Für praktische Messungen an Trans-

1) Nach Gleichung (5) S. 280 für die größten δ der Tafel I, *R—S* berechnet.

formatoren mit Kugeln $D > 0$ kommt die Formel (4) bzw. (4a) wohl kaum in Frage, wichtig ist sie dagegen bei Messungen an Induktorien mit Spitze und Platte ($D = 0$), wo die Formel (4a) die einfache Form $V_i = 4{,}04\,(\delta + 10)$ erhält.

Hier aber soll der nicht lineare Teil der Funktion und damit die Frage nach der Funktion von V_d unseres Ansatzes untersucht werden.

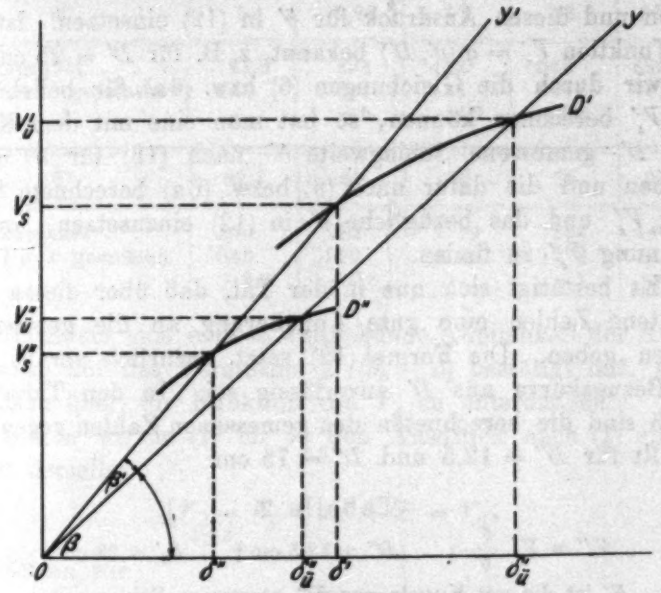


Fig. 3

Bevor wir dazu übergehen, die Funktion von V_d näher zu untersuchen, soll noch geprüft werden, ob nicht die gleiche Ähnlichkeit für Schlagweiten $\delta < \delta_{\ddot{u}}$ und die bezüglichen Spannungen sich ergibt, die auf einem Strahl oy' liegen, der mit oy den Winkel β' einschließt.[1])

Wir haben zu prüfen, ob sich $V_s' : \delta'$ verhält wie $V_s'' : \delta''$ (vgl. Fig. 3).

---

1) Die bisher bekannten Ausdrücke für das Funkenpotential [übersichtlich zusammengestellt bei Günther-Schulze (3) S. 26ff.] lassen eine gewisse Ähnlichkeit vermuten, die man aber nicht ohne weiteres überblicken kann. Deutlich geht das aus unserm Ausdruck (5) hervor

Dann wird sein

$$V_s'' = V_s' \cdot \frac{\delta''}{\delta'}. \tag{12}$$

Es müssen sich dann auch verhalten

$$D' : (\delta_u' - \delta') = D'' : (\delta_u'' - \delta''),$$

woraus wir

$$\delta' = \delta_u' - \frac{D'}{D''} \cdot (\delta_u'' - \delta'') \tag{13}$$

bilden und diesen Ausdruck für δ' in (12) einsetzen. Ist nun die Funktion $V_s' = \varphi(\delta', D')$ bekannt, z. B. für $D' = 25$ cm, für die wir durch die Gleichungen (6) bzw. (6a) für beliebige δ' das V_s' berechnen können, so hat man eine mit dem Kugelpaar D'' gemessene Schlagweite δ'' nach (13) für δ' umzurechnen und die dafür nach (6) bezw. (6a) berechnete Spannung V_s' und das bezügliche δ' in (12) einzusetzen, um die Spannung V_s'' zu finden.

Es bestätigt sich nun in der Tat, daß über diesen Weg erhaltene Zahlen eine gute Annäherung an die gemessenen Zahlen geben. Die Formel (12) setzt natürlich voraus, daß die Bezugskurve aus D' zuverlässig sei. In den Tabellen 2 und 3 sind die berechneten den gemessenen Zahlen gegenübergestellt für $D'' = 12{,}5$ und $D'' = 75$ cm.

Tabelle 2

$V_s'' = V_s' \frac{\delta''}{\delta'}$; $D'' = 12{,}5$ cm; $\delta_u' = 22$ cm;

δ'' ist die mit Kugeln von D'' gemessene Schlagweite;

$$\delta' = 40 - (22 - \delta'') \cdot \frac{25}{12{,}5};$$

$$[V_s'] = \underset{D' = 25}{\overset{\delta' = 13\,\text{cm}}{}} 30{,}94\,\delta' - 0{,}6\,\delta'^2; \qquad [V_s'] = \underset{D' = 25}{\overset{\delta' = 40\,\text{cm}}{}} 72{,}91 + 20{,}04\,\delta' - 0{,}2\,\delta'^2.$$

δ''	4	5	6	7	8	9 cm
V_s'' berechnet . . .	114,25	136,7	157	174,7	190	202 KV
V v. Peek gemessen	110	131	151	169	185	200 KV
Δ	+4,25	+5,7	+6	+5,7	+5	+2 KV

δ''	10	12	15	17,5	20 cm
V_s'' berechnet . . .	213,9	236,2	264,7	283,3	297,3 KV
V v. Peek gemessen	213	236	265	284	299 KV
Δ	+0,9	+0,2	−0,3	−0,7	−1,7 KV

Tabelle 3

$V_s'' = V_s' \frac{\delta''}{\delta'}$; $D'' = 75$ cm; $\delta_{ü}'' = 111{,}77$ cm;

δ'' ist die mit Kugeln von D'' gemessene Schlagweite;

$$\delta' = 40 - (111{,}77 - \delta'') \cdot \frac{25}{75};$$

$$[V_s']^{\substack{\delta' = 13\,\text{cm} \\ D' = 25\ \delta' = 1\,\text{cm}}} = 30{,}94\,\delta' - 0{,}6\,\delta'^2; \qquad [V_s']^{\substack{\delta' = 40\,\text{cm} \\ D' = 25\ \delta' = 13\,\text{cm}}} = 72{,}91 + 20{,}04\,\delta' - 0{,}2\,\delta'^2.$$

δ''	5	10,98	17	23	30 cm
V_s'' berechnet . . .	141,5	298	442	568	699 KV
V v. Peek[1]) gemessen	141	283	424	566	707 KV
Δ	—	+5	+4,2	+0,2	−1,1 %

δ''	38,4	49	60	75	97 cm
V_s'' berechnet . . .	830	982	1119	1284	1465 KV
V v. Peek gemessen	849	990	1130	1272	1414 KV
Δ	−2,2	−0,8	−1	+1	+3,6 %

Nachdem sich eine so weitgehende Ähnlichkeit der Kurven in bezug auf das Verhältnis $D:(\delta_{ü} - \delta)$ bestätigt hat, gehen wir dazu über, die Funktion von V_d zu untersuchen.

Setzen wir in (1) für V_l den Ausdruck nach (2) ein, so lautet derselbe

$$(14) \qquad [V]_{\delta \leqq \delta_{ü}} = V_s = a\,\delta + \mathfrak{S} - V_d,$$

und setzen wir

$$(15) \qquad \mathfrak{S} - V_d = Q,$$

so ist

$$(16) \qquad V_s = a\,\delta + Q.$$

In diesem Ausdruck bezeichnen wir Q als die *Elektrodenfunktion*; die Grenzbedingungen für V_d sind:

$$(17) \qquad \begin{cases} \text{für } \delta = 0 : V_d = \mathfrak{S} \text{ und } Q = 0 \\ \text{für } \delta = \delta_{ü} : V_d = 0 \text{ und } Q = \mathfrak{S}, \end{cases}$$

was der Fig. 4 ohne weiteres entnommen werden kann.

Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man setzt:

$$(18) \qquad Q = \mathfrak{S} - \left(1 - \frac{\delta}{\delta_{ü}}\right) F(V_d).$$

1) Zu finden bei W. O. Schumann, s. a. O., S. 39.

Wir haben nun einen Ansatz zu bilden, wonach sich die Funktion von Q zwischen den Grenzen $\delta = \delta_u$ und $\delta = 0$ in Übereinstimmung mit dem Experiment befindet.

Nehmen wir den naheliegendsten Fall an, es sei die Änderung von V_d diesem selbst proportional, also

$$\frac{d\,V_d}{d\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right)} = \alpha\, V_d,$$

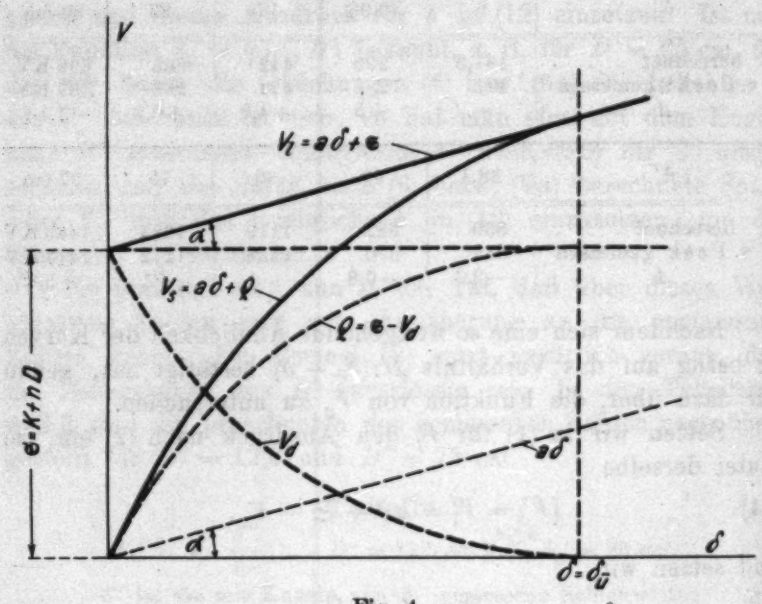


Fig. 4

woraus

$$V_d = z \cdot e^{a\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right)}$$

wird, worin z offenbar die Schlagweite enthält, die wir hier durch $1 - \frac{\delta}{\delta_u}$ ausdrücken, so können wir schreiben

$$V_d = b\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right) \cdot e^{a\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right)} \tag{19}$$

und indem wir das in die Gleichung (14) einsetzen, erhalten wir den Ausdruck

$$V_e = a\,\delta + \mathfrak{S} - b\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right) \cdot e^{a\left(1-\frac{\delta}{\delta_u}\right)}. \tag{20}$$

Die Gleichung (20) bzw. (19) enthält die beiden unbekannten b und α, die zu bestimmen sind.

Die eine der Bedingungsgleichungen für die Lösung erhalten wir, indem wir $\delta = 0$ setzen, dann wird nach (17) $V_d = \mathfrak{S}$, also

$$\mathfrak{S} = b \cdot e^{\alpha}. \tag{21}$$

Die andere Bedingungsgleichung können wir aus der Gleich. (20) ableiten, indem wir setzen

$$a\,\delta' + \mathfrak{S}' - V_s' = b\left(1 - \frac{\delta'}{\delta_a'}\right) \cdot e^{\alpha\left(1 - \frac{\delta'}{\delta_a'}\right)}, \tag{22}$$

d. h. wir ziehen eine mit dem Kugelpaar D' gemessene Spannung V_s' bei der Schlagweite δ' für die Lösung heran.

Es ist wie bisher

$$a = 4{,}04 \text{ KV};$$

$$\mathfrak{S} = 40{,}4 + 14{,}12\,D \text{ KV} \quad \text{und} \quad \delta_a = 1{,}4356\,D + 4{,}11 \text{ cm}.$$

Die Spannung V_s erhält man dann in KV. Die unter Benutzung der Bedingungsgleichungen (21) und (22) für das Kugelpaar $D' = 25$ cm berechneten Koeffizienten für $\delta' = 1$ cm, wofür wir $V_s' = 32$ KV als genäherten Wert der Zahlen in der Tafel I R—S in (22) einsetzen, ergeben sich zu

$$b = 56{,}704; \qquad \alpha = 1{,}937.$$

Die hiernach berechneten Spannungen sind in der Tab. 4 in sechs Kolonnen zusammengestellt.

Zum Vergleich sind in Kolonne 3 die von Peek gemessenen Spannungen (vgl. Tafel I R—S) angegeben; Kolonne 2 enthält die Spannungen $V_l = 4{,}04\,\delta + 393{,}4$, von denen V_d abzuziehen ist, um V_s zu erhalten; die Kolonne 4 enthält die Differenzen zwischen V_l und den von Peek gemessenen Spannungen, die dann übereinstimmen müssen mit den in Kolonne 5 angegebenen berechneten V_d. Die Differenzen in den Kolonnen 7 und 8 zwischen den berechneten und den gemessenen Spannungen V_s bestätigen unsere Annahme, daß sich V_d nach einer Exponentialfunktion entsprechend unserer Gleichung (19) ändert.

Berechnet man mit den Konstanten b und α, die zur Berechnung dieser Tabelle eingesetzt wurden, die Spannungen für $\delta < 1$ cm, so nehmen die Differenzen zwischen gerechneten und gemessenen Spannnngen mit abnehmendem δ zu. Das

rührt daher, daß wir zur Bestimmung der Konstanten für $\delta = 0$, $Q = 0$ gesetzt haben, was nach den Messungen scheinbar nicht zutrifft.

Tabelle 4

$D = 25$ cm; $\delta_a = 40$ cm; $\mathfrak{S} = 393{,}4$ KV; $V_s = V_l - V_d$;

$$V_s = 4{,}04\,\delta + 393{,}4 - 56{,}704\left(1 - \frac{\delta}{40}\right) \cdot e^{1{,}987\left(1-\frac{\delta}{40}\right)} \text{ KV}$$

1	2	3	4	5	6	7	8
δ	V_l nach (4a) berechnet	V_{Peek}	$V_d = V_l - V_{\text{Peek}}$	$V_d = b\left(1-\frac{\delta}{\delta_a}\right)\cdot e^{a\left(1-\frac{\delta}{\delta_a}\right)}$	V_s berechnet	Δ	Δ%
1	397,44	31,8	365,64	365,44	32	+0,2	+0,63
2	401,48	60,5	340,98	339,23	62,25	+1,75	+2,9
3	405,52	87,3	318,22	314,70	90,82	+3,52	+4,0
4	409,56	113,5	296,06	291,71	117,95	+4,35	+3,8
5	413,60	138	275,60	270,20	143,40	+5,40	+3,9
6	417,64	162	255,64	250,08	167,56	+5,56	+3,4
7	421,68	185	236,68	231,24	190,44	+5,44	+2,9
8	425,72	205	220,72	213,64	212,08	+7,08	+3,5
9	429,76	227	202,76	197,18	232,58	+5,58	+2,4
10	433,80	247	186,80	181,80	252,00	+5,00	+2,0
11	437,84	266	171,84	167,43	270,41	+4,41	+1,66
12	441,88	283	158,88	154,01	287,87	+4,87	+1,7
13	445,92	300	145,92	141,50	304,42	+4,42	+1,47
14	449,96	316	133,96	129,81	320,15	+4,15	+1,31
15	454,00	331	123,00	118,92	335,08	+4,08	+1,23
17,5	464,10	367	97,10	94,80	369,30	+2,30	+0,6
20	474,20	398	76,20	74,68	399,52	+1,52	+0,38
22,5	484,30	424	60,30	57,89	426,41	+2,41	+0,57
25	494,40	451	43,40	43,96	450,44	−0,56	−0,12
30	514,60	492	22,60	23,01	491,59	−0,41	−0,08
40	555,00	555	0	0	555,00	0	0

Berechnet man die Konstanten aus zwei Schlagweiten, z. B. für $\delta = 0{,}1$ cm, $V_s = 4{,}65$ KV und für $\delta = 1$ cm, $V_s = 31{,}6$ KV nach den Messungen von Spath (7) (diese Zahlen finden sich auch in Tafel I R—S), so erhält man für

$$b = 69{,}198; \qquad a = 1{,}733738.$$

Um die Schwierigkeit zur Bestimmung der Elektrodenfunktion für „ebene Platten", mit denen Spath die Messung durch-

geführt hat, zu umgehen, wurde als äquivalenter Wert derjenige des Kugeldurchmessers $D = 25$ cm angenommen, wofür bei der Schlagweite $\delta = 1$ cm die Spannung V_s praktisch gleich derjenigen für ebene Platten gesetzt werden kann. (Man vergleiche die Zahlen in Tafel I $R-S$.) Die Formel lautet demnach

$$V_s = 4{,}04\,\delta + 393{,}4 - 69{,}198\left(1 - \frac{\delta}{40}\right) \cdot e^{1{,}733738\left(1-\frac{\delta}{40}\right)}$$

und man erhält damit die in Tab. 5 zusammengestellten Zahlen, die für die Spathsche Reihe eine fast vollkommene Übereinstimmung geben.

Tabelle 5

δ cm	V KV berechnet	V Spath ebene Platten	Δ	Δ %	δ cm	V KV berechnet	V Peek $D = 25$ cm	Δ	Δ %
0,1	4,685	4,65	+0,035	+0,75	2	60,08	60,5	−0,42	−0,7
0,2	7,737	7,76	−0,023	−0,3	5	136,94	138	−1,06	−0,77
0,4	13,806	13,8	+0,006	—	10	243,33	247	−3,67	−1,5
0,6	19,813	19,8	+0,013	—	20	391,87	398	−6,13	−1,54
0,8	25,76	25,6	+0,16	+0,6	30	493,7	492	+1,7	+0,36
0,9	28,708	28,6	+0,108	+0,37	40	555	555	—	—
1,0	31,62	31,6	+0,02	—					

Aber auch die Extrapolation nach größeren Schlagweiten bis $\delta = 40$ cm, dem δ_a für $D = 25$ entspricht, gibt eine recht gute Annäherung an die Reihe von Peek.

Wenn sich nun aus zwei Spannungen, die mit ebenen Platten gemessen wurden, brauchbare Werte für das Kugelpaar $D = 25$ ergeben, so müssen sich die Koeffizienten b und a auch für Kugeln anderer Durchmesser danach bestimmen lassen, weil nach den Zahlen der Tafel I $R-S$ für kleine Schlagweiten $\delta \leqq 1$ die Spannungen einstweilen unabhängig vom Elektrodendurchmesser gesetzt werden dürfen.

Wir schreiben zu dem Zweck die Bedingungsgleichungen nach (22) in der Form

$$\text{(I)}\quad 36{,}154 + 14{,}12\,D - b\left(1 - \frac{0{,}1}{1{,}4356\,D + 4{,}11}\right) \cdot e^{a\left(1-\frac{0{,}1}{1{,}4356\,D+4{,}11}\right)}$$

$$\text{(II)}\quad 12{,}84 + 14{,}12\,D - b\left(1 - \frac{1{,}0}{1{,}4356\,D + 4{,}11}\right) \cdot e^{a\left(1-\frac{1{,}0}{1{,}4356\,D+4{,}11}\right)}$$

Es lassen sich dann für jeden beliebigen Kugeldurchmesser (für die Spitze $D = 0$ gesetzt) b und α bestimmen.

In Tab. 6 sind die nach den Bedingungsgleichungen I und II berechneten Koeffizienten b und α für einige Kugeldurchmesser von $D = 0$ bis $D = 75$ cm angegeben. Darunter stehen einige berechnete Spannungen, denen zum Vergleich gemessene Spannungen, soweit solche für die betreffenden Kugeldurchmesser und Schlagweiten vorliegen, gegenüber gestellt sind. Die Zahlen zeigen eine recht gute Annäherung. Die Genauigkeit der berechneten Spannungen hängt c. p. vom

Tab. 6. b und α berechnet nach der Spathschen

	D cm		0	1	2	5
	b		1,14154	3,52167	6,13738	14,281
	α		3,56682	2,7264634	2,3994152	2,0385601
$\delta \mp$ 1 cm	V_s	berechnet	31,6	31,6	31,6	31,6
		gemessen KV	—	—	32	32,4
$\delta =$ 2 „	„	berechnet	44,8	49,7	52,5	56,2
		gemessen „	—	—	52,1	59,3
$\delta =$ 5 „	„	berechnet		74,3	85,4	106,4
		gemessen „		—	76,8	111
$\delta =$ 10 „	„	berechnet				151
		gemessen „				150
$\delta =$ 15 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 20 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 25 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 30 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 40 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 60 „	„	berechnet				
		gemessen „				
$\delta =$ 75 „	„	berechnet				
		gemessen „				

Grade der Genauigkeit ab, mit dem die Messung der beiden Schlagweiten bzw. Spannungen, aus denen die Koeffizienten b und α berechnet werden, ausgeführt sind.

Die Reihe von Spath, zwischen den Schlagweiten 0,1 und 1,0 cm gemessen an ebenen Platten, kann als Basis für die Berechnung der Tabelle 6 bezeichnet werden.

Um den Grad der Genauigkeit der nach Formel (20) berechneten Spannungen näher zu prüfen, ist die ganze Reihe von Spath mit den Konstanten der Tabelle 6 nochmals durchgerechnet worden, wobei für D 25 cm eingesetzt worden ist.

belle 6

Basis mit den Bedingungsgleichungen (I) und (II)

7	10	15	20	25		50	75	
19,761	28,0219	41,7933	55,5621	69,3425		138,243	207,055	
1,9423276	1,860666	1,791520	1,754652	1,73175		1,6840775	1,6680557	
					Δ %			Δ %
31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	−0,6	31,6	31,6	
—	32,1	31,8	—	31,8		—	—	
57,4	58,4	59,3	59,8	60,1	−0,66		61,05	
—	60,0	60,0	—	60,5			—	
114,5	122,4	130,1	134,6	137,5	−0,4	143,9	146,3	+3,7
—	128	133	—	138		—	141	
169,4	191,8	216,5	232,3	243,2	−1,54	268,8	278,8	
—	199,5	222	—	247		—	—	
	243,7	276,3	305,2	326,1	−1,48	378,6	400,2	
	241	282	—	331		—	—	
		319,4	360,5	391,8	−1,55			
		—	—	398				
		352,1	403,7	444,6	−1,4			
		—	—	451				
			438,4	487,9	−0,84		707,3	+0,04
			—	492			707	
				555	—			
				555				
							1134,1	+0,36
							1130	
							1285	+1,0
							1272	

Das Resultat ist in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die Differenzen durch die ganze Reihe von 0,1 bis 1 cm stellen sich sehr klein dar und mögen wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Der Punkt für $\delta = 0{,}2$ cm fällt mit 0,7 Proz. als größte Abweichung etwas aus der Reihe und korrigiert sich voraussichtlich durch eine Nachmessung. Da die Kurve nur sehr wenig von einer Geraden abweicht, wurde die Gerade zum Vergleich nach der linearen Gleichung

$$V_l = 29{,}942\,(\delta + 0{,}00554)$$

ebenfalls gerechnet und die Zahlen in die Tabelle eingetragen. Die Differenzen zwischen dieser Geraden und der nach (20) gerechneten Kurve zeigen die charakteristische langsame Zu- und Wiederabnahme.

Tabelle 7

δ cm	V_s berechnet KV	V gemessen von Spath. KV	Δ $V_s - V$	Δ %	$V_l - 29{,}942$ $(\delta + 0{,}0554)$	Δ $V_s - V_l$
0,1	4,65	4,65	—	—	4,65	—
0,2	7,706	7,76	0,054	−0,7	7,65	+ 0,056
0,3	10,747	10,7	+ 0,047	+0,44	10,64	+ 0,107
0,4	13,772	13,8	− 0,028	−0,2	13,64	+ 0,132
0,5	16,781	16,8	− 0,019	−0,11	16,63	+ 0,151
0,6	19,776	19,8	− 0,024	−0,12	19,62	+ 0,156
0,7	22,754	22,8	− 0,046	−0,2	22,62	+ 0,134
0,8	25,718	25,6	+ 0,118	+0,46	25,6	+ 0,118
0,9	28,666	28,6	+ 0,066	+0,23	28,6	+ 0,066
1,0	31,600	31,6	—	—	31,6	—

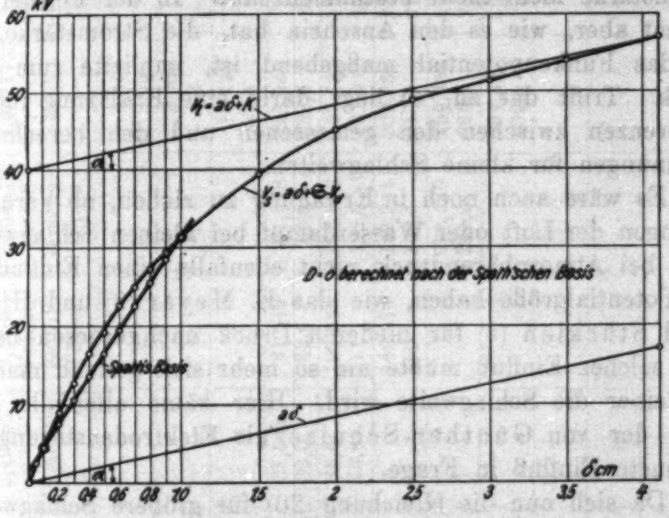
Es wurde auch nach der Formel (20) mit der Spathschen Basis die Kurve von V_s für die Spitze $D = 0$ berechnet. Die Zahlen sind in Tabelle 8 und Fig. 5 eingetragen.

Tabelle 8

$\delta = 0{,}05$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5 cm
$V_d = 38{,}2279$	36,1588	32,3219	28,8752	25,7813	23,0015
$V_s = 2{,}3741$	4,6502	8,8861	12,7368	16,2347	19,4185

$\delta = 0{,}6$	0,7	0,8	0,9	1,0 cm
$V_d = 20{,}5054$	18,2652	16,2557	14,4543	12,8398
$V_s = 22{,}8186$	24,9628	27,3763	29,5817	31,6002

In der letzteren ist außerdem die Spathsche Basis aufgeführt. Dabei fällt nun auf, daß die für die Spitze gerechnete Kurve nur in den beiden Punkten $\delta = 0{,}1$ und $\delta = 1$ cm, also den Bestimmungspunkten für b und a, mit der Spathschen Basis zusammenfällt, für die dazwischenliegenden Schlagweiten aber eine größere Spannung aufweist. Sollte sich auch bei Atmosphärendruck, was etwa angenommen wird, wie im Vakuum ein Minimumpotential herausstellen, so würde dasselbe bei der kleinen Schlagweite von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ cm liegen müssen, also



$D = 0, \quad \delta_a = 4{,}11 \text{ cm}, \quad \mathfrak{S} = 40{,}4$

$$V_s = 4{,}04\,\delta + 40{,}4 - 1{,}14154 \left(1 - \frac{\delta}{4{,}11}\right) e^{3{,}56682 \left(1 - \frac{\delta}{4{,}11}\right)}$$

Fig. 5

bei einer Schlagweite, die die Differenzen nicht wesentlich verkleinern würde, die sich zwischen dem Experiment und der Rechnung für kleine Schlagweiten ergeben. Die Ursache ist möglicherweise darin zu suchen, daß die durch die Definition des Funkenpotentials nach der Theorie der Ionenleitung sich ergebenden Bedingungen sich beim Experiment mit kleinen Schlagweiten bei Atmosphärendruck nicht genau erfüllen lassen.

Townsend (1) sagt darüber: „Das Funkenpotential kann als das Potential angesehen werden, das erforderlich ist, einen sehr geringen Strom aufrecht zu erhalten." Nun nimmt nach

den Townsendschen Ansätzen die Zahl der Träger $z = n_1 v + n_2 u$ proportional der Schlagweite ab, und da die Stromstärke $= q \cdot z/t$ ist, wo q die Ladung bedeutet, muß auch die Stromstärke mit abnehmender Schlagweite bei dem Potential, das als Funkenpotential bezeichnet wird, abnehmen. Nun gelingt es wohl für große Schlagweiten die Stromstärke beim Funkenpotential zu messen; das wird aber um so schwieriger, je kleiner die Schlagweite wird und erreicht bei weiter abnehmender Schlagweite eine Grenze, bei der sich offenbar die Größe der kritischen Stromstärke nicht mehr bestimmen läßt. In der Formel (20) kommt aber, wie es den Anschein hat, die Stromstärke, die für das Funkenpotential maßgebend ist, implizite zum Ausdruck. Trifft das zu, so liegt darin eine Erklärung für die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Spannungen für kleine Schlagweiten.

Es wäre auch noch in Erwägung zu ziehen, ob Verunreinigungen der Luft oder Wasserdampf bei kleinen Schlagweiten auch bei Atmosphärendruck nicht ebenfalls einen Einfluß auf die Potentialgröße haben, wie das E. Meyer (8) und Hildegard Stücklen (9) für niederen Druck nachgewiesen haben. Ein solcher Einfluß müßte um so mehr sich geltend machen, je kleiner die Schlagweite wird. Hier käme allenfalls auch noch der von Günther-Schulze als Elektrodenstörung bezeichnete Einfluß in Frage.

Da sich nun die Gleichung (20) für größere Schlagweiten als $\delta = 1$ cm auch dann bestätigt, wenn zur Bestimmung der Konstanten b und α für $\delta = 0$ $Q = 0$ gesetzt wird, so wurden für die Kugeln der Tabelle 6 die Spannungen unter dieser Annahme ebenfalls berechnet und in Tabelle 9 eingetragen. Die Bedingungsgleichungen hierfür lauten:

(III) $40{,}416 + 14{,}12\, D = b \cdot e^{a}$

(IV) $12{,}91^{1}) + 14{,}12\, D = b\left(1 - \frac{1{,}0}{1{,}4356\, D + 4{,}11}\right) \cdot e^{a\left(1 - \frac{1{,}0}{1{,}4356\, D + 4{,}11}\right)}$.

Um einen besseren Überblick zu bekommen, sind die beiden Reihen für $D = 25$ aus Tabelle 6 und Tabelle 9 in Tabelle 10 einander gegenüber gestellt.

---

1) Für $V = 31{,}55$ bei $\delta = 1$ cm nach den Messungen von Spath bei Schumann (2) S. 173.

Tabelle 9

b und α berechnet für $\delta = 0$, $V = 0$ und $\delta = 1$ cm, $V = 31{,}55$ KV [Bedingungsgleichungen (III) und (IV)]

D cm				0	2	5	10	12,5	15	25	75
b				1,16725	5,66779	12,7176	24,4694	30,336	36,2002	59,6434	176,775
α				3,54456	2,49431	2,16669	2,004472	1,967173	1,94122	1,886483	1,82766
gemessen von				—	Weicker	Weicker Estorff Töpler	Estorff Weicker Töpler	Peek	Weicker Estorff Töpler	Peek	Peek
$\delta = 0{,}05$ cm	V_s	berechnet	KV	2,379				1,913		1,620	
		gemessen		—				2,65		2,65	
$\delta = 0{,}1$ „	„	berechnet	„	4,646				3,305		3,234	
		gemessen		—				4,6		4,6	
$\delta = 0{,}5$ „	„	berechnet	„	19,372				16,149		15,993	
		gemessen		—				17,4		17,4	
$\delta = 1{,}0$ „	„	berechnet	„	31,548	31,548	31,549	31,548	31,548	31,549	31,548	31,548
		gemessen		—	32,0	32,4	32,1	32,0	31,8	31,8	—
$\delta = 5{,}0$ „	„	berechnet	„		85,6	107,539	124,856	129,737	133,364	141,699	151,827
		gemessen			76,8	111	128,0	131,0	133,0	138,0	141
$\delta = 10$ „	„	berechnet	„			149,574	193,911	208,738	220,459	249,716	
		gemessen				150	199,5	213,0	222,0	247,0	
$\delta = 15$ „	„	berechnet	„				235,549	259,333	279,208	332,841	
		gemessen					241,0	265,0	282,0	331,0	
$\delta = 20$ „	„	berechnet	„					294,353	320,837	397,657	
		gemessen						299,0	—	398	
$\delta = 25$ „	„	berechnet	„							449,08	
		gemessen								451,0	
$\delta = 30$ „	„	berechnet	„							490,768	728,150
		gemessen								492	707
$\delta = 40$ „	„	berechnet	„							555,08	
		gemessen								555	
$\delta = 60$ „	„	berechnet	„								1150,97
		gemessen									1130
$\delta = 75$ „	„	berechnet	„								1296,4
		gemessen									1272

Tabelle 10

für $D = 25$ cm

δ cm	V von Peek gemessen KV.	V_s' nach der Spathschen Basis KV	V_s'' nach der Basis $\delta = 0$, $V = 0$ $\delta = 1$ cm $V = 31{,}55$ KV	$V_{Peek} - V_s'$ Δ	Δ%	$V_{Peek} - V_s''$ Δ	Δ%
1	31,8	31,6	31,547	− 0,2	− 0,64	− 0,235	− 0,74
5	138	137,5	141,7	− 0,5	− 0,35	+ 3,7	+ 2,6
10	247	243,2	249,716	− 3,8	− 1,5	+ 2,716	+ 1,1
15	331	326,1	332,841	− 4,9	− 1,4	+ 1,841	+ 0,56
20	398	391,8	397,657	− 6,2	− 1,6	− 0,343	− 0,09
25	451	444,6	449,8	− 6,4	− 1,3	− 1,92	− 0,4
30	492	487,9	490,77	− 4,1	− 0,8	− 1,23	− 0,25

Die Differenzen bei diesem Kugeldurchmesser zwischen den berechneten und den gemessenen Zahlen für $\delta \geqq 1$ cm erweisen sich in der Tab. 9, in die für $\delta = 0$ $Q = 0$ gesetzt ist, mit Ausnahme von $\delta = 5$ cm, kleiner als in der Tab. 6, die nach der Spathschen Basis berechnet ist.

Es scheint demnach kein Grund vorzuliegen, der für die Bestimmung der Spannungen aus Schlagweiten $\delta \geqq 1$ cm dagegen sprechen würde, in den Bestimmungsgleichungen für b und α für $\delta = 0$ nicht auch $Q = 0$ zu setzen.

Die Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung für Schlagweiten $\delta < 1$ bedürfen jedenfalls noch der Aufklärung.

Im vorgehenden sind die Konstanten b und α der Gleichung (20) entweder aus den Spannungen für zwei gemessene Schlagweiten (Spathsche Basis) bestimmt worden oder unter der Annahme, daß für $\delta = 0$ auch $V = 0$ werde und (nach Tafel I R—S) für $\delta = 1$ das V unabhängig vom Kugeldurchmesser konstant sei. Diese einfache Annahme führt dann zur Aufstellung der Bedingungsgleichungen in der Form, die in (I) bis (IV) dargestellt ist, nach denen die Tabellen 6 bzw. 9 berechnet werden konnten. Infolgedessen ändern sich die numerischen Werte von b und α mit dem Kugeldurchmesser, wie diesen Tabellen entnommen werden kann. Man könnte nun ebensogut von der Annahme einer gleich hohen Spannung für $\delta = 1$ cm für alle Kugeln absehen, und das für jedes D gemessene V einer bezüglichen Schlagweite in die Bedingungsgleichungen einführen; man würde damit aber das gleiche Resultat erhalten, denn die Konstanten b und α würden sich

dadurch nicht wesentlich ändern können, indem ja in den Tabellen 6 und 9 Rechnung und Experiment für alle D so gut übereinstimmen, als sich überhaupt bei den derzeitigen Werten so gemessener Spannungen erwarten ließ.

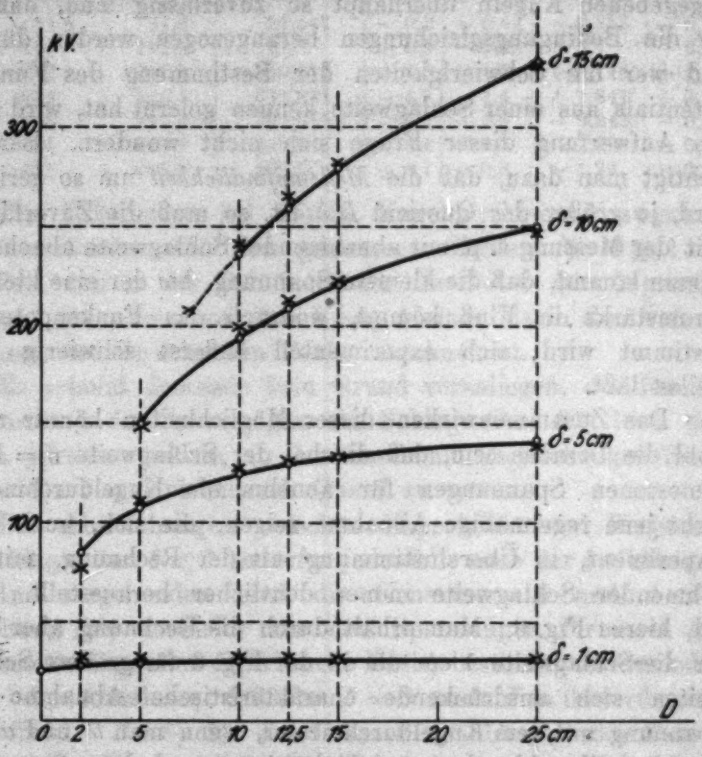
Man könnte sich aber die Frage vorlegen, ob die Angaben der Spannungen für $\delta \leqq 1$ cm für die in der Tafel I $R—\delta$ angegebenen Kugeln überhaupt so zuverlässig sind, daß sie für die Bedingungsgleichungen herangezogen werden dürfen, und wer die Schwierigkeiten der Bestimmung des Funkenpotentials aus einer Schlagweite kennen gelernt hat, wird über die Aufwerfung dieser Frage sich nicht wundern. Berücksichtigt man dazu, daß die *Meßempfindlichkeit* um so geringer wird, je größer der Quotient D/δ ist, so muß die Zuverlässigkeit der Messung c. p. mit abnehmender Schlagweite abnehmen. Hierzu kommt, daß die kleinste Spannung, bei der eine kleinste Stromstärke in Fluß kommt, wodurch das Funkenpotential bestimmt wird, sich experimentell äußerst schwierig feststellen läßt.

Das Zusammenwirken dieser Möglichkeiten könnte recht wohl die Ursache sein, daß die bei der Schlagweite $\delta = 1$ cm gemessenen Spannungen für abnehmende Kugeldurchmesser nicht jene regelmäßige Abnahme zeigen, die sich, auch beim Experiment, in Übereinstimmung mit der Rechnung, mit zunehmender Schlagweite immer deutlicher herausstellt. Man vgl. hierzu Fig. 6. Man erhält durch die Rechnung aber auch für die Schlagweite 1 cm die in der Fig. 6 für größere Schlagweiten sich ausdrückende charakteristische Abnahme der Spannung mit dem Kugeldurchmesser, wenn man b' und α' für nur einen Kugeldurchmesser D' bestimmt und diese für andere D in die Rechnung eingesetzt werden. Es geht dann b in der Formel (19) über in $\frac{b'}{\delta_a'} \cdot \delta_a$ und setzt man für $\frac{b'}{\delta_a'} = g$, so geht die Gleichung (19) über in

$$V_a = g(\delta_a - \delta) \cdot e^{\frac{\alpha'}{\delta_a'}(\delta_a - \delta)} \quad (19\,a)$$

Hierin bedeuten nun g und α' Konstanten, die für alle D bzw. δ_a unverändert gelten sollen. Man wählt zweckmäßig für D' einen so großen Durchmesser, daß die für ebene Platten bestimmte Spannung $V = 31{,}55$ KV für $\delta = 1$ cm auch für die

Kugeln geltend angenommen werden kann. Bestimmt man b' und a' für Kugeln $D' = 75$ cm aus $\delta = 0$, $V = 0$ und aus $\delta = 1$ cm, $V = 31{,}55$ KV, so erhält man die Konstanten b' und a' in Übereinstimmung mit den Zahlen für $D = 75$ in Tab. 9, und daher muß sich auch für $D = 75$ cm die Kurve durch die daselbst angegebenen Zahlen für V_s darstellen.



Spannung als Funktion von D für konstante δ
○ gerechnet nach (III) und (IV)
× nach Tafel I R—S
Fig. 6

Berechnet man nun aber unter Einsetzung von (19 a) in (20) die Spannungen für $\delta = 1$ cm und für Kugeldurchmesser $D \leqq D\,75$, so wird nicht mehr wie in Tab. 9 die Spannung konstant $V_s = 31{,}55$ KV, sondern sie nimmt von 31,56 bei $D = 75$ cm erst langsam, dann unterhalb $D = 25$ cm schneller ab, wie aus den Zahlenreihen in Tab. 11 zu ersehen ist und durch die Kurve für $\delta = 1$ cm in Fig. 6 dargestellt wird.

Tabelle 11

$\delta = 1$ cm konst.

D	0	2	5	10	12,5	15	25	35	50	55	65	75	cm
V_s	24,5	27,4	29	30	30,4	30,6	31	31,22	31,45	31,45	31,55	31,56	KV

Um zu prüfen, wie sich nach dem Ausdruck (19a) in (20) eingesetzt die danach berechneten Spannungen zu den nach Tab. 9 berechneten verhalten, ist die Kurve für $D = 25$ mit den für D 75 ermittelten Konstanten g und α' berechnet worden, man erhält:

Tabelle 12

$D = 25$ cm

	δ	1	2	5	10	15	20	25	30	40	cm
berechnet mit (19a)	V_s	31	60,4	140	247	330	395	447	490	555	KV
berechnet mit (19) (Tab. 9) . . .	V_s	31,55	—	142	250	333	398	449	491	555	„
gemessen von Peek	V	31,8	60,5	138	247	331	398	451	492	555	„

Die unter Einsetzung von (19a) in (20) für $D = 25$ cm berechnete Kurve paßt sich den Messungen von Peek — abgesehen von $\delta = 1$ cm — für die übrigen kleinen Schlagweiten bis zu $\delta = 20$ cm noch besser an, als die Zahlen der Tab. 9.

Das gleiche wird zutreffen bei der Berechnung von V_s für Kugeln zwischen $D = 25$ cm und $D = 75$ cm, denn zwischen diesen stellt sich die Abnahme von V_s bei $\delta = 1$ cm mit D nahezu linear dar (vgl. Tab. 11 und Fig. 6).

Für $D < 25$ cm nimmt dagegen die Spannung bei $\delta = 1$ cm (Tab. 11) schneller ab und es ist zu erwarten, daß auch die unter Einsetzung von (19a) in (20) danach berechneten Kurven unterhalb den Zahlen der Tab. 9 verlaufen, die ihrerseits, mit wenigen Ausnahmen, schon kleiner sind als die gemessenen, so daß die Differenzen noch größer werden.

Wenn wir uns hiermit etwas eingehend beschäftigt haben, so geschah es, weil wir in der Differenz zwischen Rechnung und Experiment bei abnehmendem Kugeldurchmesser für konstante Schlagweiten eine analoge Erscheinung vor uns haben, wie sie sich ergeben hat für ein konstantes D mit abnehmender Schlagweite bei $\delta \leqq 1$ cm.

Die Differenzen sind in beiden Fällen wohl ähnlichen Ursachen zuzuschreiben, die noch der Aufklärung bedürfen,

und dazu scheint eine präzisere Fassung des Begriffes „Funkenpotential“ für das Experiment nötig zu sein, die in Übereinstimmung steht mit der durch die Townsendschen Ansätze sich darstellenden Definition desselben. Nur dann kann es gelingen, die Erscheinungen beim Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck restlos mit den Gesetzen für Ionenleitung in Gasen in Übereinstimmung zu bringen.

II.

Das Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck durch die Townsendschen Ansätze darzustellen, ist mehrfach unternommen worden (man vgl. darüber die ausführliche Behandlung bei Schumann, a. a. O.), ohne daß die dahin gehenden Versuche zu einer befriedigenden Lösung geführt haben. Wir beschäftigen uns hier nicht eigentlich mit dieser Frage. Das Ergebnis unserer Untersuchung stellt sich aber durch die Gleichung (20) in einer Form dar, die eine überraschende Ähnlichkeit mit einer nach den Townsendschen Ansätzen entwickelten Gleichung zeigt, so daß wir auf die Beziehung unserer Gleichung (20) zu den Townsendschen Gleichungen hinweisen müssen.

Wir wiederholen, daß nach Townsend (1) S. 378 n_1 die Anzahl negativer Träger pro Kubikzentimeter des Gases, v deren Geschwindigkeit, n_2 die entsprechende Anzahl und u die Geschwindigkeit der positiven Teilchen bedeuten; ferner sind α und β die durch Stoß, sowohl von den negativen, als von den positiven Teilchen erzeugten neuen negativen und positiven Ionen. Es ist $n_1 v + n_2 u = z$ die Gesamtzahl der Träger. Ferner ist q die Ladung jedes Teilchens und die Stromdichte $s = q z$. Die an der positiven Elektrode in der Zeiteinheit ankommenden negativen Teilchen, multipliziert mit ihrer Ladung, ergeben die gesamte Stromstärke. Wir benutzen den von Schumann (2) S. 103 nach den Townsendschen Ansätzen entwickelten Ausdruck, wonach

$$n_1 v = -\frac{\beta}{\alpha - \beta} \cdot z + C \cdot e^{(\alpha - \beta) x} \tag{23}$$

ist. C bedeutet hierin eine Konstante und x eine Länge in Richtung der Funkenbahn. Wir setzen nun in die Gleich. (23)

$x = 1 - \frac{\delta}{\delta_a}$ und für $\delta = \delta_a$, von wo ab nach unseren Ausführungen die Funktion $V_l = \varphi(\delta \geqq \delta_a, D)$ linear verläuft, dann geht die Gleichung (23) über in

$$n_1 v = -\frac{\beta}{\alpha - \beta} \cdot z + C. \tag{24}$$

Es sei nun $(n_1 v)_F \delta$ die beim Funkenpotential V_l erreichte Dichte und Geschwindigkeit, so wird

$$(n_1 v)_F \delta = V_l = \left(-\frac{\beta}{\alpha - \beta} z\right)\delta + C. \tag{25}$$

Um den negativen Bruch in der Klammer wegzuschaffen, setzen wir nach der Ableitung von Schumann den Differentialquotienten der Funktion (23)

$$\frac{d}{dx}(n_1 v) = (\alpha - \beta) n_1 v + \beta z = 0$$

und erhalten daraus $-\beta z = (\alpha - \beta) n_1 v$, und das für $-\beta z$ in (25) eingesetzt, wird

$$V_l = n_1 v \delta + C. \tag{26}$$

Man vergleiche diesen Ausdruck mit unserer Formel (2); setzt man $n_1 v = a$ und $C = \mathfrak{S}$, so geht die Gleichung (26) in (2) über.

Für Schlagweiten $\delta < \delta_a$ ist nach unserem Ansatz (1)

$$V_l - V_d = V_s.$$

Es ist daher von dem Ausdruck (26) V_d zu subtrahieren, um den Ausdruck für V_s zu bekommen.

Nun schreiben wir in Anlehnung an unsere Gleichung (19)

$$V_d = \gamma n_1 v \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) e^{\varepsilon(\alpha - \beta)\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}. \tag{27}$$

Hierin bedeuten $\gamma n_1 v = b$ und $\varepsilon(\alpha - \beta) = \alpha$ in unserer Gleichung (19).

Durch Subtraktion von (27) von (26) erhält man, indem man $\frac{C}{n_1 v} = \sigma$ setzt und $n_1 v$ vor die Klammer nimmt:

$$V_s = n_1 v \left[(\delta + \sigma) - \gamma \left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right) \cdot e^{\varepsilon(\alpha - \beta)\left(1 - \frac{\delta}{\delta_a}\right)}\right]. \tag{28}$$

Für $\delta = 0$ ist nach unsern früheren Ausführungen

$$V_d = \mathfrak{S} = K + n D,$$

also auch $= n_1 v \sigma$ und es wird

$$n_1 v \sigma = n_1 v \gamma e^{\varepsilon(\alpha - \beta)},$$

also

$$\sigma = \gamma \cdot e^{\varepsilon(\alpha - \beta)},$$

demgegenüber unser Ausdruck (21)

$$\mathfrak{S} = b \cdot e^{a}$$

lautete.

Bei der Bestimmung des Funkenpotentials darf die Stromstärke aber nicht vernachlässigt werden. Bei Messungen an Induktorien mit Spitze–Platte, wo das Funkenpotential sich durch eine untrügliche Charakteristik erkennen läßt (5), beobachtet man mit zunehmender Schlagweite eine zunehmende Stromstärke für den reinen blauen Funken beim Funkenpotential (10).

In der Gleichung (23) ist nun die Ladung q nicht berücksichtigt, in der Annahme, sie sei für die kleine Stromstärke beim Funkenpotential nach der Townsendschen Definition (1) S. 379 zu vernachlässigen; in der Gleichung (20) dagegen, wofür die numerischen Werte aus dem Experiment gewonnen wurden, ist die Ladung bzw. Stromstärke implizite enthalten. Die Koeffizienten γ und ε in der Gleichung (27) stellen daher offenbar die Ladung dar, die sich aus dem Experiment ergibt, wobei auch noch zu berücksichtigen ist, daß die Gleichung (20) für Selbstentladung gilt, der Ansatz von Schumann dagegen eine besondere Ionisierungsquelle voraussetzt. Man müßte also (28) mit q multiplizieren, also $q n_1 v$ vor die Klammer setzen. Daraus erhält man die Stromstärke $i = \frac{n_1 q}{t}$ und dann ist $q n_1 v = i v t$, somit eine Arbeit und diese ergibt in der Zeit die Leistung iv. Das Funkenpotential stellt sich demnach durch die Dimension einer Leistung dar und nicht nur durch diejenige eines Potentials, wie es sich durch den Ausdruck (23) unter Vernachlässigung der Ladung ergeben würde.

Die hiervor wiederholt ausgesprochene Vermutung, es möchten die systematischen Differenzen, die sich zwischen der Rechnung und dem Experiment ergeben, daher rühren, daß die kritische Stromstärke beim Funkenpotential, die mit der Schlagweite abnimmt, sich beim Experiment nicht einwandfrei

bestimmen lasse und bei sehr kleinen Schlagweiten sich der Beobachtung entziehe, findet dadurch eine Stütze.

Die Gegenüberstellung der Gleichungen (20) und (23), durch die sich die Ähnlichkeit zwischen der nach unsern Ansätzen entwickelten Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ einerseits, und der nach der Townsendschen Theorie für Entladungen in Gasen hervorgehenden Funktion andererseits ausdrückt, dürfte Veranlassung geben, bei Untersuchungen über das Funkenpotential nach der Theorie der Ionenleitung die hier entwickelten Gleichungen für die Darstellung desselben bei Atmosphärendruck in Betracht zu ziehen.

Der ursprüngliche Zweck dieser Arbeit war, durch eine andere Darstellung der Funktion $V = \varphi(\delta, D)$ den Einfluß der Elektroden auf das Funkenpotential aufzuklären. Durch das Ergebnis dieser Untersuchung erhalten wir einen tieferen Einblick in die komplizierten Vorgänge bei Gasentladungen.

Durch weitere Verfeinerung der numerischen Werte der Koeffizienten in unserer Gleichung (20), dürfte dieser Ausdruck zur Bestimmung hoher Spannungen recht zuverlässig sein. Für praktische Zwecke mag auch die Gleichung (5) ihrer Einfachheit halber gute Dienste leisten.

Über den ersten Teil dieser Arbeit wurde vorläufig referiert an der Jahresversammlung der Schweiz. Nat. Ges. in Aarau 1925 (11), sowie ausführlicher an der Gauversammlung der Deutschen Phys. Ges. in Karlsruhe 1926.

Zusammenfassung

Es wird das Funkenpotential dargestellt durch die Summe einer linearen Funktion der Schlagweite und einer Elektrodenfunktion, die oberhalb einer bestimmten Schlagweite konstant ist, aber unterhalb derselben sich nach einer Exponentialgleichung ändert. Die danach berechneten Kurven stimmen mit dem Experiment in sehr guter Annäherung überein. Abweichungen, die sich für kleine Schlagweiten (unterhalb 1 cm) unter gewissen Bedingungen ergeben, werden zu erklären versucht. Die Gleichung läßt sich auf eine Gleichung, die aus den Townsendschen Ansätzen sich ergibt, überführen.

Basel, 20. November 1926.

Literatur

1) J. S. Townsend, Die Ionisation der Gase im Handbuch der Radiologie I, herausgegeben von Erich Marx, Leipzig 1920.

2) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, Berlin, Springer 1923.

3) Günther-Schulze, Über die dielektrische Festigkeit, München-Kempten, Kösel & Pustet 1924.

4) Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 5. S. 837. 1901.

5) Fr. Klingelfuss, Verhandl. d. Naturf. Gesellsch. Basel 21. S. 57ff. 1910.

6) W. A. Roth u. K. Scheel, Konstanten der Atomphysik, Berlin, Springer 1923. S. 98.

7) W. Spath, Arch. f. Elektrot. 1923.

8) E. Meyer, Ann. d. Phys. 65. S. 335. 1921.

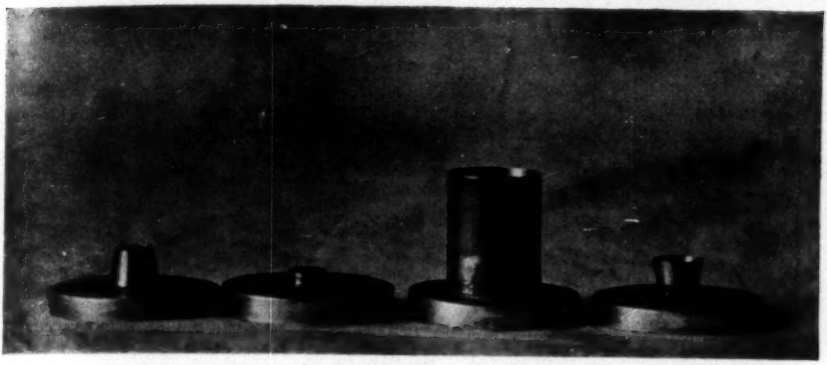
9) Hildegard Stücklen, Ann. d. Phys. 65. S. 369. 1921; 69. S. 597. 1922; 69. S. 625, 1922.

10) Fr. Klingelfuss, Ann. d. Phys. 9. S. 1198. 1902.

11) Fr. Klingelfuss, Arch. d. Genève 5/7. S. 337. 1925.

(Eingegangen 10. Dezember 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



a b c d

Fig. 5

a b c d

Fig. 6

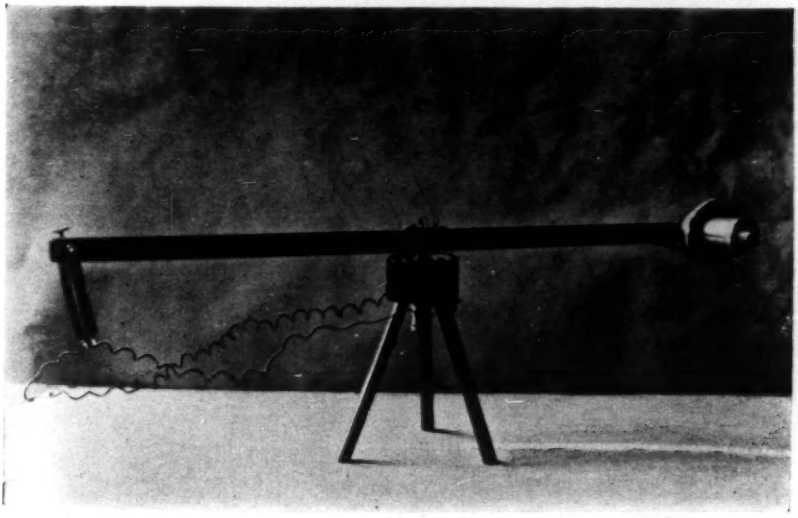


Fig. 7

[illegible] 305

[illegible] 346

[illegible] 353

[illegible] 394

[illegible] 413

[illegible] 432

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kaiserstr. Nr. 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Abhaltung von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenlos. Falls mehrere mehr gewünscht werden, so muß dies auf Rückseite des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen Kopf bezogen werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Wünsche sind an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die [illegible] Abhandlungen [illegible] Verfügung stellen.

[illegible] Abhandlungen, [illegible] für die Annalen bestimmten Abhandlungen [illegible] Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] Bezeichnung [illegible] möglichst sorgfältiger Ausführung den [illegible] Autoren beizulegen [illegible] für das Manuskript [illegible] die Figuren [illegible] möglichst in den [illegible] werden, [illegible] die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible]

[illegible] auf den Seiten des Manuskriptes [illegible] in der in den Vorschriften [illegible] Angabe des Namens und Vornamens, [illegible]

1927 № 3

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Der Einfluß einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die selbständige Glimmentladung;*

von Erich Salzwedel

(Hierzu Tafel IV und V)

Für die Theorie der Glimmentladung ist ein Komplex von Beobachtungen von Wichtigkeit, der zeigt, daß die selbständige Glimmentladung[1]) (78) durch künstliche Erhöhung der Zahl der Entladungsträger beeinflußt werden kann. Die ersten in dieser Richtung erfolgreich unternommenen Versuche stammen von W. Hittorf aus dem Jahre 1884 (1). Es gelang ihm nachzuweisen, daß der Kathodenfall einer Glimmentladung durch glühende Kathoden herabgesetzt werden kann. Beim Erglühen der Kathode steigt gleichzeitig die Entladestromstärke und die Spannung an den Elektroden wird kleiner. Von den verschiedensten Seiten (2—7) ist diese Tatsache bestätigt und eingehend untersucht worden. Die Erniedrigung des Kathodengefälles an glühenden Kathoden ist nur dann vorhanden, wenn die Kathode eine genügende Anzahl von Thermoionen aussendet [vgl. R. Seeliger (19) und die dort angegebene Literatur, weiter W. Hittorf (1), G. C. Schmidt (9), A. Güntherschulze (70)]. A. Güntherschulze (62, 70) beobachtete, daß der normale Kathodenfall bis zu Temperaturen der Kathode von 1000° C nicht unbeträchtlich ansteigt. Er führt dies auf die durch die geheizte Kathode hervorgerufene Erwärmung des umgebenden Gases zurück.

Die Erniedrigung des Kathodenfalles durch Bombardierung der Kathode oder auch nur des dunklen Kathodenraumes mit Kanal- und Kathodenstrahlen zeigten G. Wiedemann und C. Schmidt (8), weiter C. Schmidt (24), A. Jachan (10) und A. Wehnelt und A. Jachan (11). R. Reiger (12) hatte den

1) Die eingeklammerten ( ) Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis auf S. 343.

gleichen Erfolg, wenn er die Kathode von einer zweiten Glimmentladung umspülen ließ.

H. Dember und G. Gehlhoff (13, 14) erbrachten den Nachweis, daß durch Bestrahlung einer Alkalimetallkathode mit sichtbarem und ultraviolettem Licht der Kathodenfall herabgesetzt werden kann. Im Zusammenhang hiermit steht eine Beobachtung, die zuerst von A. Lambertz (15), dann auch von H. Greinacher (16, 72) und L. Bergmann (17) beschrieben worden ist. Es handelt sich um die Herabsetzung der Zündspannung an einer der üblichen mit Neon gefüllten Glimmlampen bei Belichtung der Kathode.

Den Anodenfall in ähnlicher Weise zu beeinflussen wie den Kathodenfall, ist von W. Hittorf (1) und E. Goldstein (2) ohne Erfolg versucht worden. Sie fanden, daß eine starke Erhitzung der Anode keinen Einfluß auf das Entladungspotential hat. I. A. Cunningham (3) dagegen beobachtete, daß der Anodenfall mit steigender Temperatur eines glühenden Platindrahtes langsam abnimmt. A. Wehnelt (5) hat diese Untersuchungen an Metalloxydanoden bestätigt. Jedoch konnte er nur eine geringe Beeinflussung des Anodenfalles wahrnehmen. Er führt das darauf zurück, daß glühende Metalloxyde im Vakuum nur negative Teilchen aussenden. R. Reiger (12) stellte eine Beeinflussung des Anodenfalles durch Umspülen der Anode mit einer zweiten Glimmentladung fest.

Die Ergebnisse der vorher erwähnten Arbeiten, die sich mit der künstlichen Beeinflussung des Kathoden- bzw. Anodenfalles beschäftigen, lassen sich dahin zusammenfassen, daß in allen den Fällen eine Beeinflussung der normalen Glimmentladung zu erwarten ist, in denen es gelingt, die Zahl der Entladungsträger direkt oder indirekt zu vermehren. Als wesentlichstes Merkmal ist dabei die Vergrößerung der Stromdichte hervorgehoben worden [s. R. Holm (18), R. Seeliger (19), vgl. auch H. Stücklen (20)]. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um eine Vermehrung der positiv oder negativ geladenen Teilchen handelt. Die Vorbedingung dafür scheint nur darin zu bestehen, daß die fremd erzeugten Teilchen auch tatsächlich in die Entladung übergehen, d. h. einen ihrer Ladung und Zahl entsprechenden Teil des Stromtransportes zwischen den Elektroden übernehmen.

Die obigen Untersuchungen beschäftigen sich entweder nur mit der Veränderung des Kathodenfalles oder der des Anodenfalles, nicht aber mit der Frage, inwieweit einer Änderung des einen eine etwaige gleichzeitige Änderung des anderen parallel geht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Einfluß einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die Glimmentladung zu untersuchen.

Die Versuche von H. Dember und G. Gehlhoff (13) sind seinerzeit an einer Kalium–Natriumlegierung in Wasserstoff und von G. Gehlhoff (14) an einer Kaliumkathode in Argon ausgeführt worden. Es hatte sich bei Belichtung der Kathode eine erhebliche Herabsetzung des Kathodenfalles und eine damit parallelgehende Erhöhung der Stromstärke ergeben. Mit steigender Entladestromstärke nahm der Effekt ab. Auch bei Bestrahlung der Kathode durch eine 2 mm starke Glasscheibe hindurch konnte eine nicht unerhebliche Beeinflussung des Kathodenfalles beobachtet werden.

In einzelnen Fällen trat statt einer Erniedrigung des Kathodenfalles eine Erhöhung und eine gleichzeitige Verringerung der Stromstärke bei stark anormalem Gefälle und großer Stromstärke ein.

Versuche, durch Bestrahlung einer Kupferkathode das Kathodengefälle herabzusetzen, schlugen fehl, ebenso wie bereits im Jahre 1902 von W. C. Baker (21) an einer Zinkplatte unternommene. H. Dember und G. Gehlhoff führten das Versagen dieser Versuche darauf zurück, daß der lichtelektrische Strom an Kupfer bzw. Zink (in beiden Fällen etwa von der Größenordnung 10^{-9} Amp.) im Verhältnis zum Glimmentladungsstrom (etwa 10^{-4} Amp.) viel zu gering war, als daß er sich bemerkbar machen konnte.

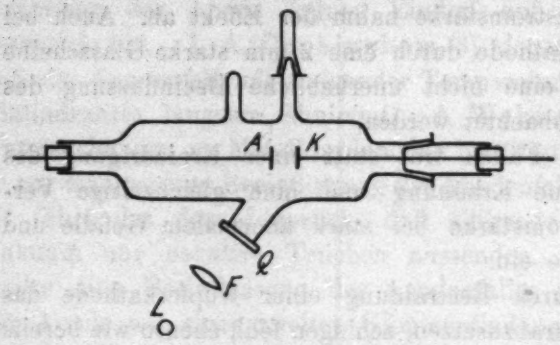
Diese Ansicht konnte durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, die sich mit der Entladung an Kupfer- und Aluminiumelektroden beschäftigte, bestätigt werden. Um den durch Bestrahlung derartiger Kathoden hervorgerufenen Effekt deutlich erkennbar zu gestalten, erwies es sich als unumgänglich notwendig, die Entladung bei Stromstärken zu untersuchen, die angenähert von der Größenordnung des vorhandenen lichtelektrischen Effektes waren.

Entladungen bei derartig kleinen Stromstärken sind bisher von keiner Seite untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit zerfällt daher in zwei Teile. Der erste Teil enthält Untersuchungen über die Glimmentladung bei Stromstärken kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ Amp., der zweite den Einfluß einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die Glimmentladung.

Versuchsanordnung

Das zu den späterhin wiedergegebenen Untersuchungen verwandte Versuchsrohr hatte die durch Fig. 1 dargestellte Form. Der mittlere, etwa 260 mm lange Teil des Versuchsrohres hatte eine lichte Weite von 70 mm. Die Elektroden waren, durch Bernstein isoliert, in die Ansätze an den Enden



A = Anode
K = Kathode
L = Quecksilberlampe
F = Flußspatachromat
Q = Quarzfenster

Fig. 1

des Hauptrohres eingekittet. Soweit die Elektrodenzuleitungen sich im Inneren des Rohres befanden, waren sie mit Glas umgeben, um ein Ansetzen der Entladung an anderen Stellen als den Elektroden zu verhindern. Der Durchmesser der kreisförmigen Elektroden betrug fast immer 20 mm. Beim Einkitten der Elektroden wurde darauf geachtet, daß sie möglichst genau einander parallel waren.

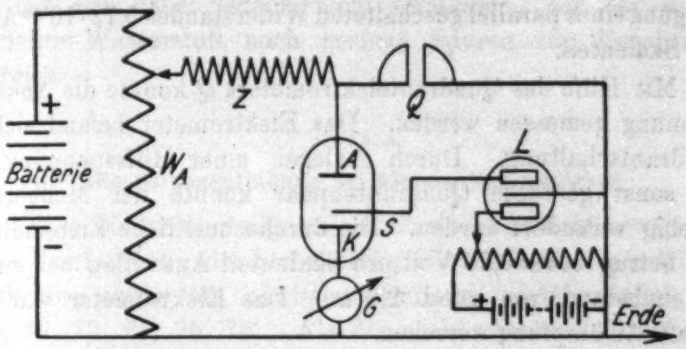
Zwecks Einführung von Sonden befanden sich an dem Versuchsrohr zwei seitliche Ansätze, von denen im allgemeinen jedoch nur der eine, mit einem Schliff versehene, benutzt wurde.

Ein weiteres unter einem Winkel von ungefähr 50° an das Hauptrohr angeblasenes Ansatzrohr war mit einer aufgekitteten Quarzplatte versehen, durch die hindurch die Belichtung der Kathode erfolgte.

Zur Erzeugung des ultravioletten Lichtes diente eine Quecksilberdampflampe. Die Konzentration der von ihr ausgehenden Lichtstrahlen auf die Kathode geschah mit einem Quarzflußspatachromaten. Eine direkte Belichtung der Innenwand des Versuchsrohres wurde dabei nach Möglichkeit vermieden.

Die Kathode war durch einen Schliff leicht auswechselbar angebracht.

In der Vakuumleitung befand sich kurz vor der Versuchszelle ein Kühlrohr, das in flüssige Luft tauchte, um Quecksilberdämpfe und Feuchtigkeit auszufrieren.



A = Anode
K = Kathode
S = Sonde
W_A = Abzweigwiderstand } Jodkadmium
Z = Zusatzwiderstand ($1 \cdot 10^8$ Ohm) } in Amylalkohol
G = Galvanometer
Q = Quadratelektrometer
L = Lutzsches Einfadenelektrometer

Fig 2

In einigen Fällen trat an die Stelle des eben beschriebenen Versuchsrohres ein ähnlich gebautes mit geringerem Rohrdurchmesser (30 mm). Die beiden zur Einführung von Sonden dienenden Ansatzrohre befanden sich bei diesem Versuchsrohr dicht beieinander.

Die Elektrodenentfernung mußte aus später anzugebenden Gründen möglichst klein gewählt werden. Sie war verschieden und ist bei den einzelnen Versuchen mit angeführt.

Die zur Erzeugung der Entladung verwandte Schaltung gibt Fig. 2 wieder.

Unter „EMK." möge im folgenden stets der Teil der Batteriespannung verstanden werden, der zur Erzeugung der gewünschten Entladestromstärke verwandt wird. Also in Schaltung Fig. 2, das Potential der Stelle, an der sich die Abgreifsonde im Widerstand W_A befindet.

Unter „*Anodenspannung*" möge die Spannung der Anode gegenüber der geerdeten Kathode verstanden werden.

Die Empfindlichkeit des zur Messung der Entladestromstärke dienenden Galvanometers G (Fig. 2) betrug bei einem Abstand Spiegel–Skala von rund 2,5 m und Beobachtung des Ausschlages mit einem Fernrohr $4{,}56 \cdot 10^{-9}$ Amp., bzw. durch Anbringung eines parallel geschalteten Widerstandes $5{,}72 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil.

Mit Hilfe des Quadrantelektrometers Q konnte die Anodenspannung gemessen werden. Das Elektrometer befand sich in Quadrantschaltung. Durch Anlegen einer Hilfsspannung an das sonst geerdete Quadrantenpaar konnte der Meßbereich beliebig verändert werden. Die durchschnittliche Empfindlichkeit betrug etwa 0,20 Volt pro Skalenteil Ausschlag bei einem Skalenabstand von rund 2,5 m. Das Elektrometer war mit Paraffinöldämpfung versehen.

Auf gute Isolation aller stromführenden Teile mußte besonders geachtet werden.

Die Messung des Kathoden- bzw. Anodenfalles erfolgte mit Hilfe von Platinsonden, die entweder fest oder durch einen Schliff drehbar in die seitlichen Ansätze des Entladungsrohres eingeführt worden waren. Zur Herstellung der Sonden diente $^1/_{10}$, späterhin auch ein $^3/_{100}$ mm starker Platindraht, der bis auf eine etwa $^1/_2$ mm lange Spitze in ein nur wenig stärkeres Glasröhrchen eingeschmolzen war. Zur Potentialmessung war die Platinsonde mit einer Backe eines Lutzschen Einfadenelektrometers verbunden. Die Messung des Sondenpotentials geschah durch Kompensation des Ausschlages des Elektrometerfadens, indem an die andere Backe ein Potential gleicher Größe und gleichen Vorzeichens gelegt wurde wie das Sondenpotential (s. Fig. 2.)

Zur Ermittelung des in der Versuchsanordnung vorhandenen Gasdruckes diente ein U-förmig gebogenes, verkürztes

Quecksilbermanometer, zu dessen Ablesung ein Kathetometer zur Verfügung stand.

Als Elektrodenmaterial dienten Kupfer- und Aluminiumscheiben, und in einigen Fällen auch Scheiben aus einer Kupfer–Zinklegierung.

Die Entladung wurde in Luft und Wasserstoff untersucht.

Die Luft war durch langsames Überleiten über Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet worden.

Der elektrolytisch hergestellte Wasserstoff passierte, bevor er in die Anordnung eindringen konnte, eine Reihe von Waschflaschen, die mit KOH, AgCl, H_2SO_4 und P_2O_5 gefüllt waren. Es ließ sich dabei jedoch nicht vermeiden, daß der so hergestellte Wasserstoff noch geringe Spuren von Feuchtigkeit aufwies.

Teil I

Die Glimmentladung bei kleinen Stromstärken

Eine bisher fast allgemein verbreitete Ansicht besagt, daß eine Verringerung der Stromstärke einer selbständigen Glimmentladung unter ein gewisses Minimum nicht möglich sei[1]) (18, 19, 22, 23, 25, 78). Als die zur Aufrechterhaltung einer Glimmentladung bei den Alkalimetallen erforderliche Stromstärke gilt etwa eine Stromstärke von der Größenordnung 10^{-5} Amp., bei den anderen Metallen eine Stromstärke in der Größenordnung 10^{-4} Amp. (13, 51, 52, 53). Die Ansicht von der erforderlichen Minimalstärke basiert vielfach auf der Annahme, daß zur Aufrechterhaltung einer genügend großen Raumladung eine minimale Stromdichte (19, 57, 62) notwendig sei (18, 19, 41).

F. M. Penning (26) hat kürzlich der Vermutung Ausdruck gegeben, daß auch bei kleinen Stromstärken eine kontinuierliche Entladung möglich sei. Er verweist auf die von G. Holst und E. Osterhuis (27) in einem Stromstärkegebiet von 10^{-5} bis 10^{-6} Amp. studierte Entladungsform und auf die von I. Schmierer (28), R. Seeliger und I. Schmekel (25) an mit Neon gefüllten Glimmlampen gemachten Beobachtungen. In

1) Die hier angegebene Literatur erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

diesen beiden Fällen handelt es sich jedoch nicht um eine der gewöhnlichen Glimmentladung gleiche Form der Entladung bei kleinen Stromstärken. Bei der von G. Holst und E. Osterhuis studierten Entladungsform besitzt das Feld vor der Kathode noch nicht genügende Konzentration, um einen Kathodenfall ausbilden zu können. Bei den zuerst von I. Schmierer (28) veröffentlichten Beobachtungen an Glimmlampen handelt es sich ebenfalls um keine Glimmentladung, sondern um eine raumladungsfreie Townsendentladung bei niederen Drucken (25). Es möge hier gleich darauf hingewiesen werden, daß eine der zuletzt aufgeführten Entladungsform, bei der nur die Anode mit einem schwach leuchtenden Glimmlicht umgeben ist, völlig äquivalente bei den hiesigen Versuchen bisweilen an Aluminiumelektroden in Wasserstoff beobachtet werden konnte. Jedoch war diese Entladungsform nur vorübergehend stabil. Nach etwa einer halben Stunde Stromdurchgangs ging sie von allein in eine normale Glimmentladungsform über. Dabei stieg die Stromstärke in einem Fall z. B. von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. auf $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit Townsends (29) theoretischen Überlegungen, aus denen ein Anstieg der Stromstärke bei Konzentration des elektrischen Feldes vor der Kathode folgt. [Vgl. auch R. Seeliger und I. Schmekel (25)].

Im Zusammenhang mit obigen Betrachtungen über bei kleinen Stromstärken mögliche Entladungsformen sei auch auf die interessanten Untersuchungen, allerdings an unselbständigen Entladungen, von H. A. Wilson (52) und J. Würschmidt (53) hingewiesen. H. A. Wilson zweigte einen Bruchteil des Hauptentladestromes mit Hilfe einer dritten, senkrecht zu der Verbindungslinie der beiden anderen angebrachten Elektrode ab und gelangte so zu einer sehr kleinen Entladestromstärke. J. Würschmidt verwandte zu gleichem Zwecke eine Oxydkathode. [Vgl. hierzu Marx (51)].

Für die späterhin zu betrachtenden Erscheinungen war nun die Erzeugung einer möglichst kleinen Entladestromstärke von ausschlaggebender Bedeutung. Nur bei Stromstärken kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. traten die durch Belichtung der Kathode hervorgerufenen Effekte deutlich erkennbar und gut meßbar in die Erscheinung. Die hier unternommenen Versuche haben

ergeben, daß auch bei diesen kleinen Stromstärken eine ganz normale Glimmentladung aufrecht erhalten werden kann. Zwecks Erzeugung derartiger Entladungen mußten zwischen Batterie und Elektrode sehr große Flüssigkeitswiderstände eingeschaltet werden. Bei der Schaltung Fig. 2 betrug der zwischen Anode und dem Abzweigwiderstand (W_A) liegende Zusatzwiderstand (Z) $1 \cdot 10^8$ Ohm. Die Flüssigkeitswiderstände befanden sich stets zwischen Batterie und Anode, während die Kathode über das Galvanometer geerdet war.

Weiterhin erwies es sich als unbedingt notwendig, alles zu vermeiden, was störend auf die Entladung, insbesondere auf den Feldverlauf zwischen den Elektroden einwirken konnte. Dazu gehört vor allem der die Zahl der Entladungsträger verringernde Einfluß der Wandladung. Es ist hierauf schon wiederholt hingewiesen worden (30, 31, 41). Vorversuche hatten ergeben, daß für die hier verfolgten Ziele Elektrodenanordnungen, wie z. B. eine kleine Kugel im Zentrum einer Hohlkugel und ähnliche Anordnungen, unbrauchbar waren. Dagegen erwies sich die Wahl eines weiten (70 mm Durchmesser) Versuchsrohres und kleiner Elektrodenentfernungen, die im allgemeinen nicht viel größer waren als der Elektrodendurchmesser (20 mm), als durchaus günstig. Ein Einfluß der Ladungen auf der Innenwand des Versuchsrohres auf die Entladung war unter diesen Umständen nicht mehr merkbar. Ein verhältnismäßig kleiner Elektrodendurchmesser war aus der Erwägung heraus gewählt worden, daß hierdurch einerseits die Deformation des Feldes an den Rändern der Elektroden durch die Wandladungen vermieden werden konnte, andererseits, weil so einer von allen Seiten erfolgenden Diffusion neuer Gasteilchen in die Strombahn keine Hindernisse im Wege standen. Eine Erwärmung der Strombahn wurde dadurch vermieden.

Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche war von großem Einfluß. Eine Reihe der untersuchten Elektroden zeigte schon nach kurzer Zeit des Stromdurchganges Alterungserscheinungen, die unter anderem zum Auftreten von Scintillationen (1, 32, 62, 78) und zu einer Entladungsform führten, die vielfach als kalte Bogenentladung (32, 33, 34, 60) bezeichnet wird. Diese Entladungsform (vgl. Fig. 3, Taf. IV) besteht darin, daß sich auf der Kathodenoberfläche (K) eine oder mehrere

„Fackeln" ausbilden. Das Anodenglimmlicht (*A*) hat dabei im allgemeinen normales Aussehen.

Derartige Störungen werden verursacht durch geringe Verunreinigungen und ungleichmäßige Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche. Zu den Verunreinigungen gehören auch Spuren von Quecksilberdampf, der sich sehr leicht auf der Kathode niederschlägt. Das in flüssige Luft tauchende Kühlrohr sorgte bei den Versuchen für die Fernhaltung des Quecksilbers von dem Entladungsrohr. Sauber geschabte Elektroden führten sehr schnell zu den erwähnten Alterungserscheinungen. Dagegen erwies es sich als zweckmäßig, die Elektroden zu polieren. Darauf folgendes sorgfältiges Abwaschen mit Alkohol und Äther trug zu größerer Reinheit ihrer Oberfläche bei. Unter diesen Umständen traten die Alterungserscheinungen während der Benutzungsdauer der Elektroden nicht mehr in die Erscheinung. Die Politur der Elektroden beugte gleichzeitig dem Entstehen einer intermittierenden Entladung vor, die sich zeitweise außerordentlich störend für die Messungen bemerkbar machte. Durch irgendeinen Eingriff diese Intermittenzen zu beseitigen, gelang nicht immer. Zuweilen verschwanden sie, wenn längere Zeit die Entladung eines Funkeninduktoriums zwischen den Elektroden übergegangen war. Vielfach mußten allerdings die Elektroden erneut werden.

Aus den eben erwähnten Tatsachen geht deutlich hervor, daß die Reinheit und die gleichmäßige Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche für die Erzeugung einer einwandfreien Entladung von allergrößter Bedeutung ist (vergl. auch R. Seeliger (19, 35) und (36 37, 41, 74).

Bei sorgfältiger Herstellung konnten an den verwandten Elektroden Entladungen erzeugt werden, die auch bei längerem Stromdurchgang weitgehend konstante Verhältnisse aufwiesen und bei Belichtung der Kathode selbst ganz minimale Änderungen der Entladungsparameter festzustellen gestatteten. Anzeichen einer Diskontinuität waren dabei nicht vorhanden.

Es möge jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß hier auch einige Fälle verwertet worden sind, in denen (in der Hauptsache bei Aluminiumelektroden) die Entladung im Gebiet kleinster Entladestromstärken wohl als eine diskontinuierliche Entladung zweiter Art (38) (s. unten) zu bezeichnen war. Aller-

dings war die Frequenz so groß, daß ein gelegentlich in den Stromkreis geschaltetes Telephon nur einen Ton sehr hoher Schwingungszahl vernehmen ließ. (Es ist nicht ausgeschlossen, daß erst durch das Einschalten des Telephons die Diskontinuitäten hervorgerufen worden sind.) Gegenüber der Trägheit der verwandten Meßinstrumente (das Quadrantelektrometer war mit Öldämpfung versehen) traten diese Intermittenzen nicht mehr störend in die Erscheinung. Nebenbei sei erwähnt, daß die Frequenz der Diskontinuitäten in den einzelnen Teilen des Entladekreises eine verschiedene ist. Am empfindlichsten reagiert in der Schaltung Fig. 2, S. 309, die Anode auf Unregelmäßigkeiten in der Entladung [vergl. R. Reiger (71) und Marx (48), s. auch E. Wiedemann und G. C. Schmidt (76) und G. Valle (73)].

Vielfach wird als Ursache der Diskontinuitäten der vorgeschaltete große Flüssigkeitswiderstand angesehen (23, 39, 40, 41), sicherlich nicht mit Unrecht, obgleich bei den hiesigen Versuchen ohne gleichzeitige Anwesenheit des Entladungsrohres im Stromkreis ein Ton im Telephon niemals gehört werden konnte. Man darf den Vorschaltwiderstand jedenfalls nicht allein für diese Störungen verantwortlich machen.

Die Entladungen werden im allgemeinen eingeteilt in kontinuierliche und diskontinuierliche. G. Valle (38, 73) macht noch einen Unterschied zwischen diskontinuierlichen Entladungen erster und zweiter Art. Definiert man als eine kontinuierliche eine Entladung, bei der sich in ununterbrochenem, gleichmäßigem Strome durch einen senkrecht zur Entladungsachse gelegten Schnitt in jedem unendlich kleinen Zeitintervall die gleiche Elektrizitätsmenge bewegt, so erscheint die oben erwähnte Gliederung der Entladungen wegen der Unterteilung einer Elektrizitätsmenge in Elementarladungen nicht haltbar. Es kann, gleichgültig, welcher Größenordnung die Entladestromstärke angehört, in jedem Falle nur von einer diskontinuierlichen Entladung gesprochen werden (s. auch zu dieser Frage (48, 49, 50, 73) und die dort angegebene Literatur). Die Frequenz dieser Entladungen ist dabei von den verschiedensten Umständen abhängig. Dazu gehört u. a. die Beschaffenheit des äußeren Stromkreises, der Entladungsbahn und der Elektroden. Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist schließ-

lich der Entladungsvorgang selbst. Im Zusammenhang hiermit möge die bei den Versuchen oft beobachtete Tatsache erwähnt werden, daß durch Belichtung der Kathode selbst Diskontinuitäten niederer Frequenz praktisch beseitigt werden können. [Ähnliche Beobachtungen siehe bei E. Wiedemann und H. Ebert (79)].

Die untersuchte Entladung zeigt auch bei den kleinsten Stromstärken grundsätzlich die gleichen typischen Entladungsmerkmale wie die Entladung bei größeren Stromstärken. Dazu gehören in Luft und Wasserstoff: Hittorfscher und Faradayscher Dunkelraum, Kathodenglimmlicht, positive Säule und Anodenglimmlicht. Nur die Unterscheidung zwischen normalem und anormalem Kathodengefälle auf Grund der üblichen Definition [Warburg (43)], die auf dem Hehlschen Gesetz (44) aufbaut, bereitet große Schwierigkeiten, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Auch bei hohen Gasdrucken und kleinsten Stromstärken findet bei der gewählten Versuchsanordnung eine, wenn auch geringe Streuung der Entladungsträger nach der Glaswand von den Elektroden aus statt. Der Kathodenrand und auch die Rückseite der Kathode [s. hierzu auch (61)] erscheinen daher meistens von einem schwach leuchtenden Glimmlicht umgeben. Unvollständige Bedeckung der Elektroden gehört bei den Entladungen geringer Stromstärke zu den anormalen Entladungserscheinungen, die im allgemeinen nur dann auftreten, wenn die Elektroden schon sehr lange benutzt worden sind oder ihre Oberfläche irgendwie verunreinigt ist.

2. Die Intensität des von den leuchtenden Teilen der Entladung emittierten Lichtes ist außerordentlich gering. Die Entladung ist nur bei guter Verdunkelung des Zimmers zu erkennen. Die geringe Lichtintensität erschwert die Beurteilung, inwieweit die Kathodenoberfläche von dem Kathodenglimmlicht bedeckt ist.

Fig. 4, Taf. IV zeigt eine Entladung bei einem Druck von 2,9 mm Hg und einer Entladestromstärke von $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Amp. an Aluminiumelektroden in Luft (die Belichtungszeit der photographischen Platte betrug 2 Stunden. Die Entladung war im Dunkeln für das Auge nur schwach sichtbar). Anodenglimmlicht und positive Säule gehen kontinuierlich ineinander über.

Am Ende der positiven Säule scheint sich eine Schicht ablösen zu wollen. Das Kathodenglimmlicht bedeckt, etwa 1 mm von der Kathode entfernt, die ganze der Anode zugewandte Seite der Kathode. Es zeigt eine ganz minimale Aufbiegung an den Rändern. Lehmann (45) führt diese Aufbiegung auf die an den Rändern herrschende geringe Stromstärke zurück [vgl. Marx (46)]. Der Rand und die Rückseite der Kathode sind von einem kaum erkennbaren Glimmlicht umgeben (s. auch die folgenden Figuren). Auch die Anode ist mit einer feinen Glimmhaut auf der Rückseite bedeckt. Interessant ist die scharfe Begrenzung des Kathodenglimmlichtes und der positiven Säule nach der Kathode zu [R. Holm (41, 42), A. Güntherschulze (31)]. Erwähnenswert ist weiterhin die Tendenz der Entladung, sich auf die Achse der Strömung zusammenzuziehen [s. auch A. Güntherschulze (31)].

Bei konstantem Gasdruck wachsende Entladestromstärke hat eine kontinuierliche Steigerung der Helligkeit der leuchtenden Entladungsteile zur Folge. Und zwar ist unter gleichen Bedingungen die Helligkeit bei Aluminiumelektroden größer als bei Kupferelektroden [s. Marx 47)].

Dieser Helligkeitssteigerung geht zunächst eine allmählich erfolgende Verbreiterung des Kathodenglimmlichtes und der positiven Säule in der Achse der Entladung und eine dadurch hervorgerufene Verkürzung des Faradayschen Dunkelraumes parallel (vgl. Fig. 5 u. 6, Taf. IV u. V). Die Ausdehnung der Glimmlichter erreicht bei einer gewissen Stromstärke ein Maximum. Bei einem Druck von 1,5 mm Hg beträgt die zu der maximalen Ausdehnung der Glimmlichter gehörige Stromstärke an Aluminiumelektroden in Luft und 14,5 mm Elektrodenentfernung rund $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Amp. Bei weiter steigender Stromstärke nimmt die Länge der leuchtenden Entladungsteile wieder allmählich ab. (Dieses Verhalten ist wohl zu einem bedeutenden Teil auf die geringe Elektrodenentfernung zurückzuführen. Inwieweit es für größere Elektrodenentfernungen zutrifft, wurde hier nicht untersucht.) In diesem Stromstärkegebiet kommt es sehr leicht zu einer Kontraktion des Kathoden- und auch Anodenlichtes auf eine bestimmte Stelle der Elektrodenoberfläche und zu ähnlichen Erscheinungen, wie sie schon früher beschrieben worden sind (46, 54).

Abnehmender Gasdruck hat bei konstantgehaltener Batteriespannung und konstantem Vorschaltwiderstand die gleichen Änderungen der Entladungsform zur Folge, wie sie im Gebiet großer Entladestromstärken bekannt sind. Zu diesen Änderungen gehören u. a.: Vergrößerung des Hittorfschen Dunkelraumes, Verbreiterung des Kathodenglimmlichtes in der Achse

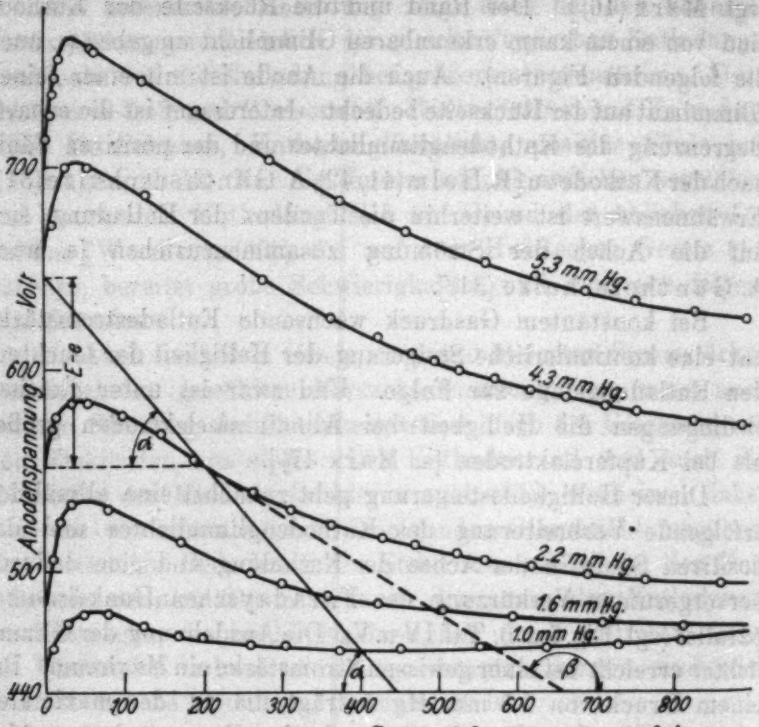


Fig. 8

der Entladung, unscharfe Begrenzung desselben und gleichzeitiges Vorrücken nach der Anode, Auftreten der ersten Kathodenschicht und Verkürzung der positiven Säule (vgl. Fig. 4, Taf. IV und Fig. 5 u. 7, Taf. IV u. V) [s. auch E. Marx (55)]. Je nach der angelegten Batteriespannung reißt die Entladung bei größerem oder kleinerem Druck ab.

Der Verlauf der Entladungscharakteristik für verschiedene Drucke wird in dem diesen Betrachtungen zugrunde liegenden Stromstärkeintervall durch die Kurven der Fig. 8 und 9 wiedergegeben. Das zur Ermittelung der Abhängigkeit zwischen

Anodenspannung und Stromstärke für einen bestimmten Druck des Füllgases angewandte Verfahren hatte dabei darin bestanden, daß von den zwei Variablen: Batteriespannung und Vorschaltwiderstand, die erste verändert und die letzte konstantgehalten wurde. Die Feststellung der Verhältnisse bei Änderung des Vorschaltwiderstandes und konstanter Batteriespannung führte zu mancherlei Komplikationen, die es ratsam erscheinen ließen, von dieser Art der Messung abzusehen und statt dessen den Widerstand durchweg, von einigen unwesentlichen Ausnahmen abgesehen, konstant zu halten.

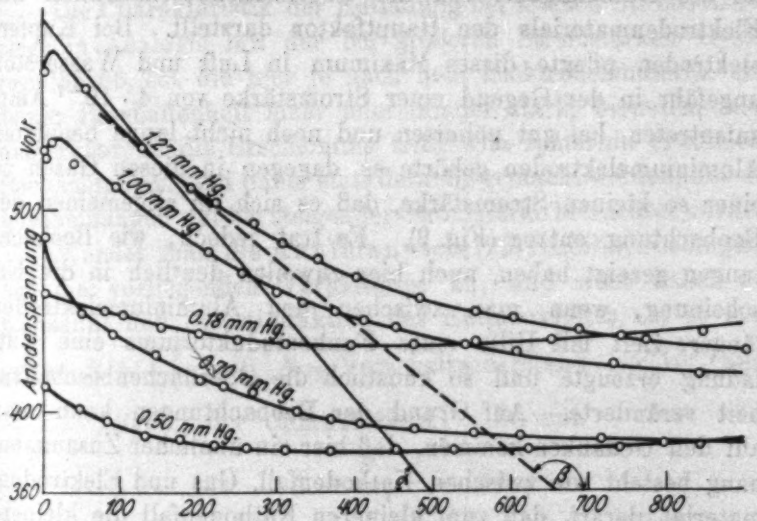


Fig. 9

Fig. 8 gibt den Verlauf der Stromspannungscharakteristik wieder, wie er in einem Fall bei Kupferelektroden in Wasserstoff, Fig. 9 den Verlauf, wie er bei Aluminiumelektroden in Luft erhalten werden konnte. Rein qualitativ betrachtet, ist der Kurvenverlauf unabhängig vom Gas, Gasdruck, Vorschaltwiderstand, Elektrodenmaterial und Elektrodenentfernung, jedenfalls bei den hier betrachteten kleinen Entfernungen. Er ist demnach charakteristisch für den Entladungsvorgang. Die Charakteristik zeigt gegenüber der für größere Stromstärken bekannten keine Unterschiede (56).

Der quantitative Verlauf dagegen ist in stärkstem Maße

abhängig vom Elektrodenmaterial, Vorschaltwiderstand, Gas und Gasdruck. Er ist charakteristisch für die gewählten Versuchsbedingungen.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich, zeigt die Charakteristik in ihrem Verlauf ein je nach dem Gasdruck mehr oder minder stark ausgeprägtes Maximum, dessen Lage sich mit abnehmendem Gasdruck nur wenig nach der Seite größerer Stromstärken verschiebt, im übrigen aber vom Gas und Elektrodenmaterial abhängig ist. Der Zusammenhang zwischen Gas und Lage des Maximums läßt sich durch Versuche nur schwer verfolgen, da die Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials den Hauptfaktor darstellt. Bei Kupferelektroden pflegte dieses Maximum in Luft und Wasserstoff ungefähr in der Gegend einer Stromstärke von $4 \cdot 10^{-7}$ Amp. aufzutreten, bei gut polierten und noch nicht lange benutzten Aluminiumelektroden gehörte es dagegen in diesen Gasen zu einer so kleinen Stromstärke, daß es sich im allgemeinen der Beobachtung entzog (Fig. 9). Es trat jedoch, wie Beobachtungen gezeigt haben, auch hier zuweilen deutlich in die Erscheinung, wenn man zwischen den Aluminiumelektroden längere Zeit mit Hilfe eines Funkeninduktoriums eine Entladung erzeugte und so künstlich die Oberflächenbeschaffenheit veränderte. Auf Grund der Beobachtungen kann man auf den Gedanken kommen, daß hier ein ähnlicher Zusammenhang besteht wie zwischen Kathodenfall, Gas und Elektrodenmaterial, derart, daß zum kleineren Kathodenfall die kleinere Stromstärke des Maximums gehört. Jedoch ist das vorliegende Material viel zu wenig umfangreich, um mit einiger Sicherheit einen derartigen Schluß zuzulassen.

Der weitere Verlauf der Charakteristik zeigt einen je nach dem Gas, Gasdruck, Elektrodenmaterial und den sonstigen Versuchsbedingungen mehr oder minder ausgeprägten Abfall der Anodenspannung mit steigender Stromstärke, auf den dann ein abermaliger Anstieg folgt. Je höher der Druck des Füllgases ist, bei desto größeren Stromstärken beginnt der steigende Ast der Charakteristik sich bemerkbar zu machen. Bei der Kurve für 1 mm Hg der Fig. 8 und den Kurven für 0,50 und 0,18 mm Hg der Fig. 9 liegt er bereits in dem diesen Betrachtungen zugrunde liegenden Stromstärkeintervall.

Verfolgt man den Verlauf der Anodenspannung nach der Seite größerer Stromstärken, so beobachtet man ein weiteres Ansteigen der Anodenspannung bis zu einer Stromstärke von etwa 10^{-4} Amp. Hier sinkt die Anodenspannung verhältnismäßig steil ab. Dieser stark fallende Ast ist charakteristisch für das Einsetzen der eigentlichen Glimmentladung (78). Die Entladung bei kleinen Stromstärken geht unmittelbar in die bei größeren über.

Mit abnehmendem Gasdruck wird die zu gleicher Stromstärke gehörige Anodenspannung zunächst geringer, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder an (vgl. Fig. 9).

Die Charakteristik der Entladung bei kleinen Stromstärken zeigt in Analogie mit der bei größeren Stromstärken Hysteresis (35, 56, 73), die hier je nach dem Elektrodenmaterial und seiner Beschaffenheit mehr oder minder stark, bisweilen auch unmerkbar, in die Erscheinung tritt. Die späterhin erwähnten Beobachtungen sind daher stets derartig gemacht worden, daß die Erscheinungen nur bei steigender Stromstärke betrachtet wurden.

Wendet man die Kaufmannsche (22) Stabilitätsbedingung auf die vorliegenden Verhältnisse an, und sieht dabei von Kapazität und Selbstinduktion des Entladekreises ab, so muß gelten $R + \frac{dV}{di} > 0$ $\left[R = \text{Vorschaltwiderstand } (1 \times 10^8 \text{ Ohm}), \frac{dV}{di} = \text{Neigung der Charakteristik}\right]$. Da nun

$$R = \frac{E - e}{i} = \operatorname{tg} \alpha$$

(vgl. Fig. 8), wobei $E - e$ den Spannungsabfall im Vorschaltwiderstand und i die Entladestromstärke bedeutet, und weiter $\operatorname{tg} \beta = \frac{dV}{di}$ ist, so kann man die Bedingung auch ersetzen durch $\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta > 0$. Es läßt sich zeigen, daß diese Bedingung nicht nur in den beiden in den Figg. 8 und 9 betrachteten Fällen, sondern auch für alle anderen Punkte der Charakteristiken erfüllt ist.

Es möge noch darauf hingewiesen werden, daß auch bei Stromstärken, die so klein waren, daß sie mit dem verwandten Galvanometer nicht mehr gemessen werden konnten, sich zuweilen ein allerdings außerordentlich schwaches Leuchten in der Entladungsbahn wahrnehmen ließ.

Teil II

Über die Einwirkung einer Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht auf die selbständige Glimmentladung

1. Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht und Potentialverlauf in der Entladungsbahn

Die im folgenden Abschnitt aufgeführten Versuche stellen Messungen des Kathoden- bzw. Anodengefälles, der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anodensonde (d. h. der zur Messung des Anodenfalles dienenden Sonde) und zwischen Anode und Kathodensonde ohne und mit gleichzeitig erfolgender Belichtung der Kathode mit dem Licht einer Quarzquecksilberlampe dar. Als Elektrodenmaterial dienten Kupfer- und Aluminiumscheiben und Scheiben aus einer Kupfer-Zinklegierung, als Gasfüllung diente Luft. Die zahlenmäßige Ermittlung der Potentialdifferenzen erfolgte in der bereits auf S. 310 behandelten Weise mit Hilfe einer drehbaren oder mit zwei fest in die Entladungsbahn eingeführten Platinsonden. Die Sonden waren dabei derart angebracht, daß die Kathodensonde sich im Kathodenglimmlicht befand und die Anodensonde etwa 2 bis 3 mm von der Anode entfernt war, soweit nicht die hier verhältnismäßig groß gewählte Elektrodenentfernung (zwischen 150 und 28 mm) und die damit verbundene bessere Trennbarkeit des Anodenglimmlichtes von der positiven Säule eine genauere Einstellung auf die Grenze des Anodenlichtes ermöglichte. Da es hier nicht darauf ankam, genaue Werte des Kathoden- bzw. Anodenfalles festzustellen, konnte der geringe Potentialabfall im Kathodenglimmlicht (58, 59) unberücksichtigt bleiben und auf eine genauere Einstellung der Anodensonde verzichtet werden. Immerhin stimmen die hier festgestellten Werte der Gefälle mit denen anderer Beobachter gut überein.

Es erwies sich als notwendig, für die Messungen der erwähnten Potentialdifferenzen mit Hilfe von Sonden Stromstärken von der Größenordnung 10^{-5} Amp. zu benutzen. Bei kleineren Entladestromstärken ließ sich einerseits nicht mehr mit genügender Sicherheit wegen der geringen Intensität des von den leuchtenden Entladungsteilen emittierten Lichtes entscheiden, ob die Sonde sich im oder außerhalb des Glimmlichtes befand. Andererseits machten sich aus Gründen, die schon mehrfach diskutiert worden sind (32, 41, 62, 63, 64, 65, 75),

starke Bedenken gegen die Sondenmessungen überhaupt, insbesondere aber bei so kleinen Stromstärken, geltend, die durch eine große Reihe von Beobachtungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, noch verstärkt wurden.

Bei Entladestromstärken größer als 10^{-5} Amp. waren zwar zeitweise auch noch durch Belichtung der Kathode hervorgerufene Veränderungen in dem Sondenpotential wahrzunehmen, jedoch waren diese Änderungen so klein, daß sie zahlenmäßig nicht mehr erfaßt werden konnten.

Die Sonden nahmen bei großen Elektrodenentfernungen und engem Versuchsrohr im allgemeinen erst nach längerer Zeit, bei kleinen Entfernungen und weitem Rohr meistens sofort nach dem Einsetzen der Entladung einen Potentialwert an, der hinreichend lange konstant blieb.

Ob in den betrachteten Fällen der Kathodenfall auf Grund der bekannten Definition (43) (vgl. auch S. 316) als normal zu bezeichnen war, ließ sich aus den schon früher angegebenen Gründen (vgl. S. 316) nur schwer entscheiden. Die zur Erzeugung der Entladung verwandte EMK der Batterie war jedenfalls nur so groß, daß sie gerade hinreichte, um eine Entladung zu erzeugen.

Nicht jeder beliebige Gasdruck war für die Beobachtung geeignet. Er mußte in jedem Falle aufgesucht werden und betrug im allgemeinen zwischen 2 und 4 mm Hg.

Was die Reproduzierbarkeit der im folgenden Abschnitt aufgeführten Beobachtungen anbelangt, so ist dazu zu sagen, daß sie bei ein und demselben Versuchsrohr der Beschaffenheit nach fast durchweg, vielfach auch zahlenmäßig mit genügender Genauigkeit beliebig oft wiederholt werden konnten.

Die Bestrahlung der Kathode hatte folgende Veränderungen zur Folge:

a) Kathodenfall:
   1. Heraufsetzung des Kathodenfalles;
   2. Herabsetzung des Kathodenfalles.
   Dabei war der Fall 1 die am häufigsten beobachtete Erscheinung.

b) Anodenfall (nur in einem Versuchsrohr beobachtet):
   1. Herabsetzung des Anodenfalles.

Eine Heraufsetzung des Anodenfalles wurde nicht beobachtet.

c) Potentialdifferenz zwischen Kathode und zur Messung des Anodenfalles dienender Sonde (Anodensonde):

1. Heraufsetzung;
2. Herabsetzung der Potentialdifferenz.

Die Erscheinungen gehen parallel mit den Veränderungen des Kathodenfalles.

d) Potentialdiffdrenzen zwischen Anode und Kathodensonde.

Es liegen nur einige Messungen vor, die eine Heraufsetzung der Potentialdifferenz erkennen lassen. Die Veränderungen waren entgegengesetzter Natur wie die des Anodenfalles.

Über die Frage, ob eine Heraufsetznng oder eine Herabsetzung des betrachteten Potentials eintreten würde, ließ sich vor Beginn des Versuches keine Entscheidung fällen. Die große Zahl der möglichen Einflüsse machte die Voraussicht fast unmöglich.

Im folgenden sind einige der zahlenmäßigen Beobachtungen aufgeführt:

a) Kathodenfall

1. Aluminiumelektroden

Durchmesser des Versuchsrohres: 70 mm,
Elektrodenentfernung: 100 mm, Vakuum: etwa 4 mm Hg

EMK Volt	Kathodenfall ohne Belichtung Volt	Kathodenfall mit Belichtung Volt	Differenz Volt
880	300,5	303,6	+ 3,1
	303,5	306,1	+ 2,6
960	299,9	307,0	+ 7,1
	305,3	309,9	+ 4,6
	302,4	306,9	+ 4,5
	306,4	309,2	+ 2,8
960	308,6	311,5	+ 2,9
	308,1	310,9	+ 2,8

Normaler Kathodenfall an Aluminium in Luft nach K. Rottgardt 229 Volt (66), nach A. Schaufelberger 302,2 Volt (67).

2. Kupfer–Zinkelektroden
Durchmesser des Versuchsrohres: 70 mm,
Elektrodenentfernung: 50 mm, Gasdruck: 2 mm Hg

EMK	Kathodenfall		
	ohne Belichtung	mit Belichtung	Differenz
Volt	Volt	Volt	Volt
560	293,0	290,5	− 2,5
	297,6	295,6	− 2,0
	293,0	291,0	− 2,0
	297,5	295,5	− 2,0
	300,1	297,6	− 2,5
	300,5	297,6	− 2,9
560	300,1	298,1	− 2,0
	302,7	300,1	− 2,6
	Gasdruck: 4 mm Hg		
960	232	234	+ 2
	226	229	+ 3
	227	230	+ 3

Normaler Kathodenfall an Kupfer in Luft nach K. Rottgardt 252 Volt (66), nach A. Schaufelberger 375 Volt (67), an Zink in Luft 277 (66), 371 (67) Volt.

3. Kupferelektroden (reines Kupfer)
Durchmesser des Versuchsrohres: 30 mm,
Elektrodenabstand: 50 mm, Gasdruck: 3 mm Hg

EMK	Kathodenfall		
	ohne Belichtung	mit Belichtung	Differenz
Volt	Volt	Volt	Volt
640	289,4	290,1	+ 0,7
	288,7	288,7	+ 0,7
	283,3	284,3	+ 1,0
	282,6	283,6	+ 1,0
720	221,3	227,4	+ 6,1
	220,6	226,7	+ 6,1
	219,9	226,0	+ 6,1
	217,9	224,3	+ 6,4
	217,8	224,5	+ 6,7
720	231,5	233,5	+ 2,0
	237,6	239,7	+ 2,1
	238,3	239,7	+ 1,4
	238,3	239,8	+ 1,5

Normaler Kathodenfall an Kupfer in Luft nach Rottgardt (66) 252 Volt, nach Schaufelberger (67) 375 Volt.

b) Anodenfall

Kupferelektroden (reines Kupfer)

Durchmesser des Versuchsrohres: 30 mm,
Elektrodenentfernung: 50 mm, Gasdruck: 3 mm Hg

EMK Volt	Anodenfall ohne Belichtung Volt	Anodenfall mit Belichtung Volt	Differenz Volt
640	22,0	21,7	− 0,3
	22,4	22,1	− 0,3
	22,3	22,1	− 0,2
640	29,6	29,3	− 0,3
	29,6	29,2	− 0,4
720	31,7	31,0	− 0,7
	31,1	30,7	− 0,4
	31,1	30,6	− 0,5

Normaler Anodenfall nach Skinner (68) (vgl (69) an Kupfer in N_2 bei 1,39 mm Hg Druck: 19,7 Volt; in O_2 bei 1,20 mm Hg: 23,2 Volt.

c) Anodenfall und Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathodensonde

Kupferelektroden (reines Kupfer)

Durchmesser des Versuchsrohres: 30 mm,
Elektrodenentfernung: 50 mm, Gasdruck: 3 mm Hg

EMK Volt	Anodenfall ohne Belichtung Volt	Anodenfall mit Belichtung Volt	Differenz Volt	Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathodensonde ohne Belichtung Volt	Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathodensonde mit Belichtung Volt	Differenz Volt
640	29,6	29,2	− 0,4	79,6	80,0	+ 0,4
	29,7	29,2	− 0,5	79,6	80,0	+ 0,4
	29,6	29,2	− 0,4	79,6	80,0	+ 0,4
720	31,7	31,1	− 0,6	110,0	110,4	+ 0,4
	31,1	30,6	− 0,5	110,6	110,6	+ 0,3
	31,1	30,6	− 0,5	110,8	110,4	+ 0,4

d) Kathodenfall und Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anodensonde (Ergänzung zu c)

Kupferelektroden (reines Kupfer)

Durchmesser des Versuchsrohres: 80 mm,
Elektrodenentfernung: 50 mm, Gasdruck: 3 mm Hg

EMK	Kathodenfall			Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anodensonde		
	ohne Belichtung	mit Belichtung	Differenz	ohne Belichtung	mit Belichtung	Differenz
Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
640	265,0	266,4	+ 1,4			
	263,6	266,3	+ 2,7			
	263,6	266,3	+ 2,7			
720	217,9	224,7	+ 6,8	224,0	231,5	+ 7,5
	216,9	223,3	+ 6,4	226,0	232,8	+ 6,8
	217,2	224,0	+ 6,8	226,1	232,3	+ 6,2
	216,9	224,0	+ 7,1	226,0	232,2	+ 6,2
	216,5	223,3	+ 6,8	226,2	232,5	+ 6,3

Die aufgeführten Zahlenwerte geben einige Messungen wieder. Sie lassen erkennen, daß die durch Belichtung der Kathode hervorgerufenen Potentialänderungen an den betrachteten Stellen der Entladungsbahn nicht unerheblich sind. Trotz der starken Bedenken, die teilweise gegen die gemessenen Absolutwerte der Potentiale aus der Fehlerhaftigkeit der Sondenmessung erhoben werden können, sind die Resultate immerhin befriedigend.

Zu den Beobachtungen ist noch zu bemerken, daß die Potentialänderungen bei Belichtung der Kathode sofort, im Moment der Belichtung, eintraten, und daß die Größe der Veränderungen unabhängig von der Belichtungsdauer war.

Außer den hier wiedergegebenen, ohne Verzug und konstant sich einstellenden Veränderungen im Kathodenfall möge noch eine andere Einwirkung der Kathodenbelichtung kurz erwähnt werden, die für die Erklärung der Beobachtungen von einigem Interesse sein könnte. Die fragliche Einwirkung besteht darin, daß im ersten Moment der Belichtung der Kathodenfall absinkt, gleich darauf bei andauernder Belichtung sich auf einen konstanten, oberhalb des Ausgangswertes (ohne Belichtung) liegenden Betrag einreguliert, im Moment des Auf-

hörens der Belichtung noch weiter ansteigt und schließlich wieder den Ausgangswert annimmt. Die umgekehrte Erscheinung konnte ebenfalls oftmals beobachtet werden: bei Belichtung erst Erhöhung des Kathodenfalles, darauf Einstellung auf einen unter dem Ausgangswert liegenden Wert, nach Belichtung zunächst weiteres Absinken, dann wieder Einstellung auf den Ausgangswert.

Andere mögliche Einflüsse der Kathodenbelichtung mögen hier übergangen werden, da sie der Beschaffenheit nach mit den späterhin bei der Anodenspannung und Stromstärke gemachten Beobachtungen übereinstimmen.

Die Ergebnisse der vorstehenden Beobachtungen über die Einwirkung einer Belichtung der Kathode auf den Potentialverlauf in der Entladungsbahn lassen sich dahin zusammenfassen, daß durch die Belichtung der Kathode der gesamte Potentialverlauf geändert wird. Wann diese oder jene Art der beiden möglichen Veränderungen eintreten wird, läßt sich zunächst nicht angeben. Jedoch erscheint die Annahme berechtigt, daß Elektrodenmaterial, Gas, Gasdruck und Entladestromstärke die maßgebenden Faktoren sind.

2. Die Änderungen der Entladestromstärke und Anodenspannung bei Belichtung der Kathode mit ultraviolettem Licht

Die im vorstehenden Abschnitt aufgeführten Beobachtungen hatten ergeben, daß durch Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht der gesamte Potentialverlauf in der Entladungsbahn geändert wird. Diese Tatsache berechtigte zu der Erwartung, daß sich auch Änderungen der Entladestromstärke und Anodenspannung wahrnehmen lassen würden. Einige in dieser Richtung unternommene Versuche bestätigten diese Vermutung. Es erwies sich jedoch wegen der sehr geringfügigen Effekte und zum Zwecke ihrer genauen Erforschung als notwendig, zu kleineren Stromstärken als den bei den Untersuchungen des Potentialverlaufs in der Entladungsbahn benutzten überzugehen.

Ursprünglich war beabsichtigt worden, Kathoden- und Anodenfall zusammen mit Anodenspannung und Stromstärke zu untersuchen, um die zwischen allen diesen Größen und ihren Veränderungen unter dem Einfluß einer Kathoden-

belichtung bestehenden Beziehungen zu ermitteln. Für die quantitative Erfassung des vorliegenden Problems wären derartige Untersuchungen von größter Bedeutung gewesen. Die Durchführung dieses Gedankens stieß jedoch auf unüberwindbare Schwierigkeiten, die eines Teiles in der Unzulänglichkeit der hier allein für die Potentialmessung in der Entladungsbahn [die verschiedenen Methoden der Potentialmessung vgl. bei (63)] in Frage kommenden Sondenmeßmethode begründet waren (vgl. auch S. 323). Andererseits hatte ein größerer Komplex von Beobachtungen den Nachweis erbracht, daß bei den hier verwandten, außerordentlich kleinen Entladestromstärken die Gegenwart einer Sonde, auch wenn sie isoliert angebracht worden war, zu unangenehmen Störungen der Erscheinungen Veranlassung gab. Entladestromstärke und Anodenspannung und ihre Änderungen bei Kathodenbelichtung waren, je nach der Stelle, an der sich die isolierte Sonde in der Entladungsbahn befand, mehr oder minder starken quantitativen Einwirkungen ausgesetzt, so daß von definierten Verhältnissen keine Rede mehr sein konnte. Es sei verzichtet, hierauf näher einzugehen und zum Beleg Messungen anzuführen, zumal die eigentliche Ursache der Sondeneinwirkung auf die Entladung unbekannt ist. In diesem Zusammenhange möge nur noch erwähnt werden, daß die Sonde die Entladung auch in günstigem Sinne zu beeinflussen vermag. Insbesondere konnte in vielen Fällen durch ihre Gegenwart dem Entstehen einer diskontinuierlichen Entladung mit Erfolg entgegengewirkt werden. Scheinbar besitzt die Sonde in dieser Beziehung eine ausgleichende Wirksamkeit.

Aus obigen Gründen mußte das Ziel der folgenden Untersuchungen auf die Beantwortung der Frage beschränkt werden, welchen Veränderungen Stromstärke und Anodenspannung ausgesetzt waren, wenn die Entladung Gelegenheit hatte, sich unbeeinflußt von Sonden zwischen den Elektroden auszubilden. Vor allem erschien es interessant festzustellen, inwieweit sich irgendeine Beziehung zwischen diesen Effekten und den die Entladung bestimmenden Faktoren, insbesondere der Entladestromstärke, dem Gasdruck, Gas und Elektrodenmaterial konstruieren ließ.

Es begegnete keinen wesentlichen Schwierigkeiten, den

Zusammenhang zwischen den eben erwähnten, beim Belichten der Kathode auftretenden Effekten und der Entladestromstärke und dem Gasdruck sowohl seiner Beschaffenheit nach, wie zahlenmäßig zu verfolgen. Dagegen mußte sich die Untersuchung der Abhängigkeit vom Gas und Elektrodenmaterial wegen der Unmöglichkeit, in dieser Beziehung eindeutig definierte Verhältnisse zu schaffen, auf qualitative Ergebnisse beschränken.

Das Hauptinteresse konzentrierte sich auf die durch Kathodenbelichtung verursachten Änderungen der Entladestromstärke und die Abhängigkeit des Effektes von den vorher genannten Größen. Die Änderungen der Entladestromstärke stellen den primären, Potentialänderungen im Entladungsraum und im äußeren Stromkreise nach sich ziehenden Vorgang dar. Aus dem Verhalten der Entladestromstärke bei Belichtung der Kathode lassen sich daher ohne weiteres Schlüsse auf Verschiebungen im Verlauf der Stromspannungscharakteristik ziehen.

Die hierher gehörige Versuchsanordnung ist bereits früher (vgl. S. 308ff.) beschrieben worden. Der Durchmesser des Entladungsrohres, aus dem die Sonden entfernt worden waren, betrug 70 mm, der Elektrodendurchmesser 20 mm und die Elektrodenentfernung aus den auf S. 313 angegebenen Gründen 12—15 mm. Die Entladestromstärke war kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Zur Messung der Anodenspannung stand ein Quadrantelektrometer, zur Stromstärkemessung ein Galvanometer zur Verfügung (vgl. S. 310). Die Meßschaltung zeigt Fig. 2, S. 309.

Die Elektroden bestanden aus reinen, sorgfältig polierten Kupfer- und Aluminiumscheiben. Als Füllgas diente Luft und Wasserstoff (vgl. S. 311).

Die zur Ermittelung der Abhängigkeit zwischen Stromstärke- bzw. Anodenspannungsänderung bei Kathodenbelichtung und Entladestromstärke und Gasdruck benutzte Methode bestand darin, daß der Verlauf der Stromstärke, oder der Stromstärke und Anodenspannung, für eine Reihe von Gasdrucken in der auf S. 319 angegebenen Weise verfolgt und gleichzeitig die an jedem betrachteten Punkt bei Belichtung der Kathode eintretenden Änderungen gemessen wurden. Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, erwiesen sich folgende Maßnahmen als zweckmäßig:

1. Vor Beginn der Messungen einige Zeitlang eine Entladung zu erzeugen, um die Oberfläche der Elektroden in einen solchen Zustand zu bringen, wie ihn die Entladung selbst hervorruft (vgl. hierzu auch S. 313ff.). Die Messungen selbst möglichst schnell und zusammenhängend vorzunehmen.
2. Von großen Drucken zu geringen überzugehen, um eine Veränderung der Gaszusammensetzung während einer Meßreihe zu vermeiden.
3. Die Beobachtungen bei kleinen Stromstärken zu beginnen (vgl. S. 321).

Es möge nicht vergessen werden, darauf hinzuweisen, daß der zwischen positivem Pol der Batterie und der Anode befindliche Flüssigkeitswiderstand bei allen folgenden Messungen unverändert blieb.

Die Ergebnisse der Beobachtungen

1. Die Änderungsmöglichkeiten der Stromstärke und Anodenspannung bei Belichtung der Kathode.

a) *Normales Verhalten.*

Durch Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht kann die Entladestromstärke

1. unverändert bleiben,
2. erhöht,
3. erniedrigt werden,

die Anodenspannung

1. unverändert bleiben,
2. erniedrigt,
3. erhöht werden.

Stromstärke und Anodenspannung hängen dabei derart miteinander zusammen, daß einer Erhöhung der Stromstärke in jedem Falle, d. h. unabhängig von dem Verlauf der Stromspannungscharakteristik, eine Erniedrigung der Anodenspannung entspricht und umgekehrt einer Erniedrigung der Stromstärke eine Erhöhung der Anodenspannung.

Die Größe der durch die Kathodenbelichtung hervorgerufenen Änderungen ist unabhängig von der Belichtungsdauer. Die Veränderungen treten im Moment der Belichtung ein und verschwinden wieder nach Aufhören der Belichtung.

b) *Anormales Verhalten*

Außer den unter a) erwähnten Veränderungen, die sich bei Belichtung der Kathode stabil einstellten und in den späteren Messungen ausschließlich zur Wiedergabe verwandt worden sind, ließen sich bei schlechter Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche zuweilen noch folgende Beobachtungen machen, die der Vollständigkeit halber hier kurz skizziert werden sollen:

1. Die Entladung ist ohne Belichtung der Kathode stark intermittierend. Bei Belichtung tritt vollkommene Ruhe ein (vgl. auch S. 316).

2. Die Entladung ist ohne Kathodenbelichtung ruhig. Bei Belichtung der Kathode tritt eine Erhöhung (bzw. Erniedrigung) der Entladestromstärke ein. Die Erhöhung (bzw. Erniedrigung) ist jedoch nicht von Bestand. Sie verschwindet, entsteht von neuem usw. Die Folge ist ein Hin- und Herpendeln der Stromstärke zwischen einem Maximal-(Minimal-)Wert und Ausgangswert, solange die Belichtung andauert.

3. Im ersten Moment der Belichtung tritt eine Erhöhung (bzw. Erniedrigung) der Stromstärke ein. Gleich darauf Verringerung (bzw. Erhöhung) und Einregulierung auf einen unterhalb (bzw. oberhalb) des Ausgangswertes ohne Belichtung liegenden Betrag. Nach Aufhören der Belichtung wieder Einstellen auf den Ausgangswert (vgl. auch analoge Erscheinungen beim Kathodenfall S. 327).

Aus 1. und 3. geht hervor, daß die Kathodenbelichtung einerseits vorhandene Diskontinuitäten beseitigen, andererseits sie auch hervorrufen kann. Wie 3. zeigt, können die Erscheinungen unter gewissen Voraussetzungen von der Belichtungsdauer abhängig sein.

2. Einordnung der Beobachtungsergebnisse in ein Schema

a) *Die Entladestromstärke*

Es sei zu diesem Zwecke auf die Figg. 11, 12, 13, 14, 18 und 20 am Schlusse verwiesen, die die Resultate verschiedener Meßreihen wiedergeben. Die Entladestromstärke ist dabei zu ihrer Änderung bei Belichtung der Kathode jedesmal für eine Reihe von Gasdrucken in Beziehung gebracht worden. Der glatte Verlauf der Kurven, insbesondere der

kontinuierliche, nicht sprunghafte Übergang von positiver zu negativer Änderung der Stromstärke lassen darauf schließen, daß zwischen Entladestromstärke und Änderung der Entladestromstärke gewisse Beziehungen, mathematischer und physikalischer Natur, bestehen müssen. Andererseits ergibt die Betrachtung der zu ein- und derselben Meßreihe jeweilig gehörigen Kurven verschiedener Drucke die große Bedeutung des Gasdruckes für den zu gleicher Stromstärke gehörigen Effekt.

Da keine der einzelnen Meßreihen für sich jeden überhaupt möglichen Kurvenverlauf zeigt, muß die Aussonderung des Gemeinsamen und der Zusammenhänge an Hand des gesamten vorliegenden Beobachtungsmaterials erfolgen und sich wegen der Verschiedenheit der zahlenmäßigen Ergebnisse getrennter Meßreihen auf eine Beschreibung der Verhältnisse beschränken.

Zunächst werde darauf aufmerksam gemacht, daß ein Vergleich der Figg. 11, 12, 13 (Cu-Elektroden in Luft) mit 14 (Cu-Elektroden in Wasserstoff) und mit 18, 20 (Al-Elektroden in Luft) ergibt, daß Gas und Elektrodenmaterial für die Beschaffenheit des Effektes gänzlich belanglos sind. Die bestehenden Unterschiede sind nur zahlenmäßiger Natur.

Bei der Besprechung der Zusammenhänge sei von der Kurve für 6,4 mm Hg der Fig. 13 ausgegangen, welche die Verhältnisse bei dem tiefsten hier untersuchten Gasdruck zeigt. Die Kurve verläuft, soweit sie in der Figur wiedergegeben ist, mit Ausnahme des Gebietes kleinster Entladestromstärken wellenförmig unterhalb der Abszissenachse. Die Stromstärkeänderung bleibt auch, wie die zugehörigen Messungen ergeben haben, negativ bis etwa $8 \cdot 10^{-6}$ ($= 1800 \cdot 4{,}56 \cdot 10^{-9}$) Amp., wo sie den Wert Null erreicht. Nach Überschreitung dieses Punktes hat die Stromstärkeänderung ein positives Vorzeichen und verläuft nunmehr nur noch oberhalb der Abszissenachse. Dabei nimmt der Abstand zwischen Kurve und Abszissenachse nach Erreichung eines wenig ausgeprägtem Maximums sehr schnell bis fast auf den Wert Null ab (vgl. hierzu auch Fig. 10, S. 335).

Außer dem eben besprochenen Punkt, der in Zukunft als Punkt *A* (vgl. Fig. 10) bezeichnet werden möge, können noch

mehrere solche Punkte auftreten, in denen die Stromstärkeänderung gleich Null ist. Die vorher erwähnte Kurve weist noch einen zweiten, bei etwa $25 \cdot 4{,}56 \cdot 10^{-9}$ ($= 1{,}14 \cdot 10^{-7}$) Amp., auf. Die Kurven der Fig. 14 für 5,23 und 4,27 mm Hg zeigen sogar drei derartige Punkte. Von allen diesen Punkten ist der Punkt *A* insofern unterschieden, als auf ihn negative Änderungen der Stromstärke bei Belichtung der Kathode nicht mehr folgen und nach seiner Überschreitung die Kurve schnell abklingt.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß der Punkt *A* sich mit abnehmendem Gasdruck nach der Seite kleinerer Entladestromstärken verschiebt. Z. B. liegt er in der Fig. 13 bei einem Druck von

6,4 mm Hg bei einer Stromstärke von $8 \cdot 10^{-6}$ Amp.
($= 1800 \cdot 4{,}56 \cdot 10^{-9}$ Amp.)
3,7 „ „ „ „ „ von $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ Amp.
(= 460· usw. Amp.)
2,3 „ „ „ „ „ von $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ Amp.)
(= 215· usw. Amp.)
1,3 „ „ bereits außerhalb des betrachteten Stromstärkeintervalls im Gebiet noch kleinerer Stromstärken. (Dasselbe ist der Fall in Fig. 12 bei 2,4, 1,6, 0,6 mm Hg; in Fig. 20 bei 1,27, 1,00, 0,70 mm Hg; in Fig. 14 bei 0,5 mg Hg).

Nach Überschreitung eines gewissen Druckes geht die Bewegung des Punktes *A* wieder rückläufig vor sich. Er gelangt abermals zur Beobachtung (vgl. Fig. 12: 0,4 mm Hg; Fig. 13: 0,6, 0,4, 0,25 mm Hg; Fig. 20: 0,5, 0,18 mm Hg).

Der Bewegung des Punktes *A* geht zwangsläufig eine gleichsinnige Verschiebung der gesamten Kurve parallel. Die etwa vorhandenen Minima rücken gleichzeitig nach dem Gebiet positiver Stromstärkeänderungen herauf (vgl. z. B. Fig. 11, 13, 18). Weiterhin zeigen sich quantitative Änderungen in der Ausdehnung der Maxima bzw. Minima sowohl in der Bewegungsrichtung als auch senkrecht dazu (vgl. z. B. die Maxima in Fig. 13).

Die vorliegenden Zusammenhänge lassen sich noch in folgenderweise gut veranschaulichen:

Es sei ein Koordinatensystem gegeben (Fig. 10), in dem als Abszisse die Entladestromstärke *J*, als Ordinate die Strom-

stärkeänderung bei Belichtung der Kathode ΔJ aufgetragen sei. Die Abhängigkeit zwischen J und ΔJ bei einem gewissen Gasdruck p gebe die eingezeichnete Kurve wieder. Auf der Kurve liege ein Punkt P, der mit dem Koordinatensystem starr verbunden sei, so daß es jeder seiner Bewegungen folgen muß.

Läßt man nun den Punkt P sich in der Richtung des Pfeiles auf der Kurve bewegen, und zwar so, daß die Achsen

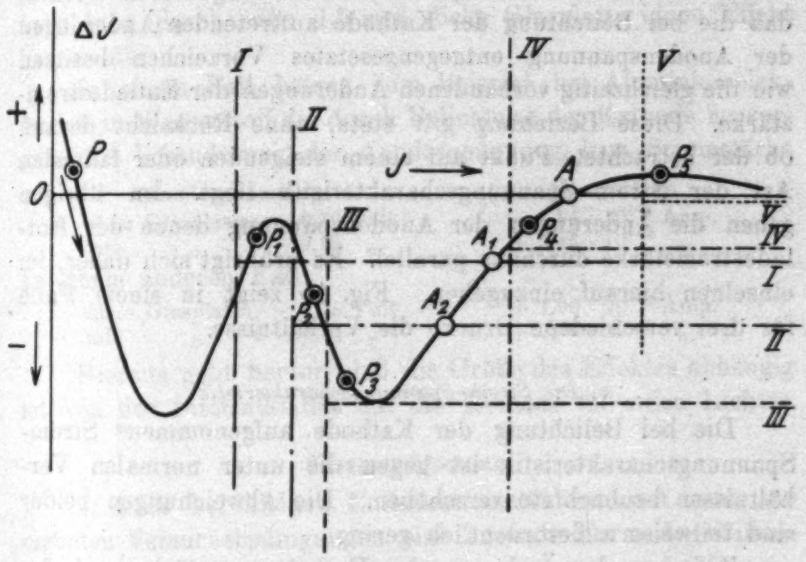


Fig. 10

des sich mitbewegenden Koordinatensystems einander stets parallel bleiben, so erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nur der rechts (Fig. 10 in der Aufsicht) von der Ordinate liegende Kurventeil zur Beobachtung gelangt, die gleichen Änderungen, wie sie abnehmender Gasdruck bezüglich des zu gleicher Entladestromstärke gehörigen Belichtungseffektes schafft. Unter anderen nimmt das Koordinatensystem die aufeinanderfolgenden Lagen I, II usw. ein, die Gasdrucken p_1, p_2 usw. entsprechen, wobei $p_2 < p_1 < p$. Von einem gewissen Druck an erfolgt die Bewegung des Koordinatensystems wieder rückläufig.

Die Beobachtungsergebnisse lassen sich sehr gut in das

angegebene Schema einordnen. Bei der Betrachtung ist nur zu bedenken, daß die Lage des Punktes P bezüglich des Koordinatensystems abhängig sein wird von Gas und Elektrodenmaterial. Dasselbe gilt für den quantitativen Verlauf der Kurve der Fig. 10, für den außerdem innerhalb gewisser Grenzen der jeweilige Gasdruck bestimmend ist.

b) *Die Anodenspannung*

Es ist bereits früher (S. 331) darauf hingewiesen worden, daß die bei Belichtung der Kathode auftretenden Änderungen der Anodenspannung entgegengesetztes Vorzeichen besitzen wie die gleichzeitig vorhandenen Änderungen der Entladestromstärke. Diese Beziehung gilt stets, ohne Rücksicht darauf, ob der betrachtete Punkt auf einem steigenden oder fallenden Ast der Strom–Spannungscharakteristik liegt. Im übrigen gehen die Änderungen der Anodenspannung denen der Entladestromstärke durchaus parallel. Es erübrigt sich daher, im einzelnen hierauf einzugehen. Fig. 15 zeigt in einem Falle für drei verschiedene Drucke die Verhältnisse.

c) *Die Strom–Spannungscharakteristik*

Die bei Belichtung der Kathode aufgenommene Strom-Spannungscharakteristik ist gegen die unter normalen Verhältnissen beobachtete verschoben. Die Abweichungen beider sind teilweise außerordentlich gering.

Zwischen der Änderung der Entladestromstärke und der Verschiebung der Charakteristik durch Belichtung der Kathode haben sich folgende Beziehungen ergeben: In dem Gebiet der Entladestromstärke, in dem durch Kathodenbelichtung eine Erhöhung der Stromstärke hervorgerufen wird, verläuft die Charakteristik mit Kathodenbelichtung unterhalb der Ausgangscharakteristik. Umgekehrt verläuft die Charakteristik mit Kathodenbelichtung oberhalb der Ausgangscharakteristik in den Fällen, wo der Belichtungseffekt in einer Erniedrigung der Entladestromstärke besteht.

Die Figg. 16 und 17 (die zugehörigen Stromstärkeänderungen vgl. Fig. 15), weiter 19 (zugehörige Stromstärkeänderungen Fig. 18), 21 und 22 (zugehörige Stromstärkeänderung Fig. 20) mögen als Beispiele dienen. Man ersieht, daß die

Maxima bzw. Minima in der Stromstärkeänderung sich durchaus einwandfrei in die Verhältnisse einordnen lassen.

3. Belichtung der Kathode durch eine Glasplatte

G. Gehlhoff (14) hatte bei Bestrahlung einer Kaliumkathode in Argon durch eine 2 mm starke Glasplatte eine Beeinflussung des Kathodenfalles beobachten können (vgl. S. 307).

Im folgenden sind einige Zahlen aufgeführt, die zeigen, daß auch bei den hier verwandten Metallen die Kathodenbelichtung durch eine 1,5 mm dicke Glasplatte einen Effekt hervorruft.

In einem Fall betrug zum Beispiel bei Aluminiumelektroden in Wasserstoff die durch Belichtung der Kathode hervorgerufene Veränderung der Anodenspannung bzw. Stromstärke

	Anodenspannung	Stromstärke
ohne Glasplatte:	$-0{,}90$ Volt	$+1{,}84 \cdot 10^{-8}$ Amp.
mit „ :	$-0{,}18$ „	$+0{,}46 \cdot 10^{-8}$ „

In einem anderen Fall:

ohne Glasplatte:	$-1{,}79$ Volt	$+1{,}90 \cdot 10^{-8}$ Amp.
mit „ :	$-0{,}31$ „	$+0{,}78 \cdot 10^{-8}$ „

Hieraus geht hervor, daß die Größe des Effektes abhängig ist von der Intensität des auf die Kathode fallenden Lichtes.

Zusammenfassung

1. Auch bei kleinen Entladestromstärken kann unter geeigneten Versuchsbedingungen eine normale Form der Glimmentladung bestehen.

2. Die Belichtung der Kathode mit ultraviolettem Licht ruft Änderungen der Entladestromstärke hervor, die in einer Erhöhung oder Erniedrigung der Entladestromstärke bestehen können. Der Belichtungseffekt ist seiner Beschaffenheit nach unabhängig von Gas und Elektrodenmaterial (untersucht: Cu- und Al-Elektroden bzw. Cu-Zn-Elektroden in Luft und Wasserstoff). Er tritt besonders deutlich im Gebiet kleiner Entladestromstärken in die Erscheinung. Die Stromstärkeänderungen bedingen Änderungen des Potentialverlaufs in der Entladungsbahn (untersucht: Kathoden- und Anodenfall, Potentialdifferenz Kathode–Anodensonde, Anode–Kathodensonde) und im äußeren Stromkreis (Anodenspannung). Die Potentialänderungen im äußeren Stromkreis gehen denen der Entladestromstärke bis auf

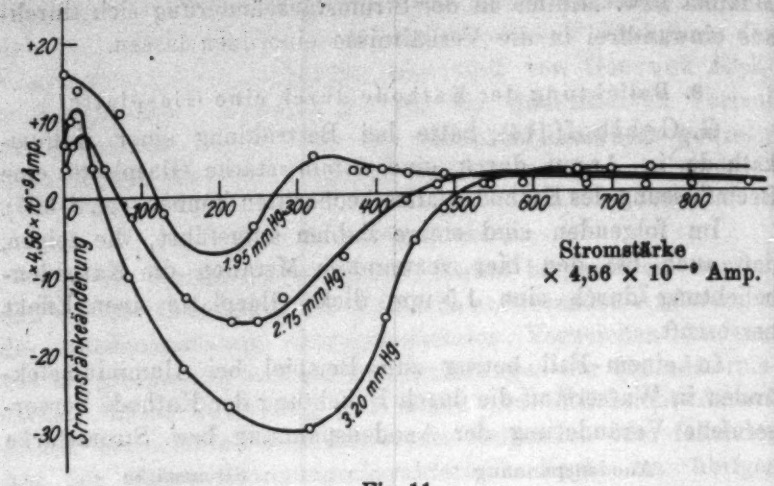

+20
+10
0
-10
-20
-30
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Stromstärkeänderung
× 4,56 × 10⁻⁹ Amp.
Stromstärke
× 4,56 × 10⁻⁹ Amp.
1.95 mm Hg.
2.75 mm Hg.
3.20 mm Hg.

Fig. 11

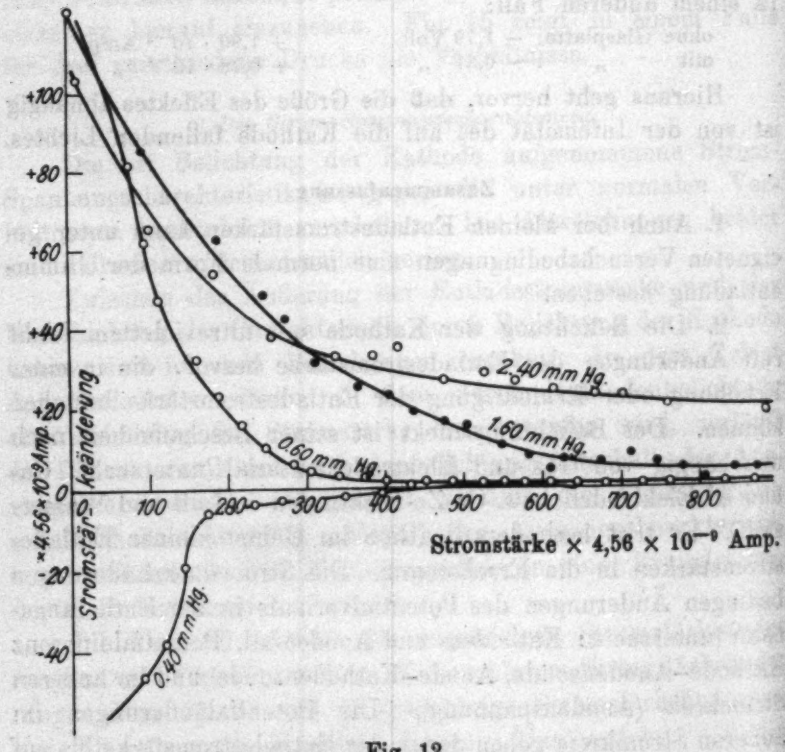

+100
+80
+60
+40
+20
0
-20
-40
100
200
300
400
500
600
700
800
Stromstärkeänderung
× 4,56 × 10⁻⁹ Amp.
Stromstärke × 4,56 × 10⁻⁹ Amp.
2.40 mm Hg.
1.60 mm Hg.
0.60 mm Hg.
0.40 mm Hg.

Fig. 12

Cu-Elektroden in Luft

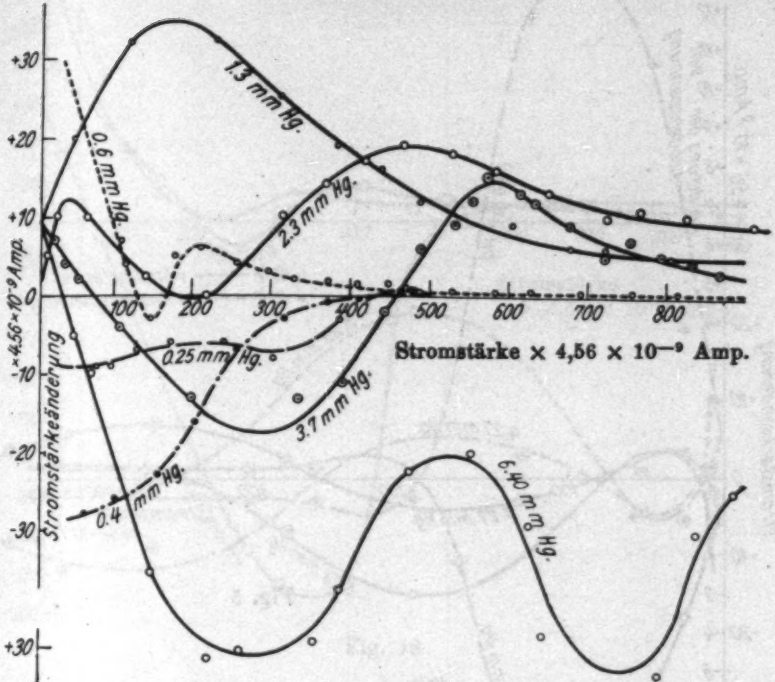
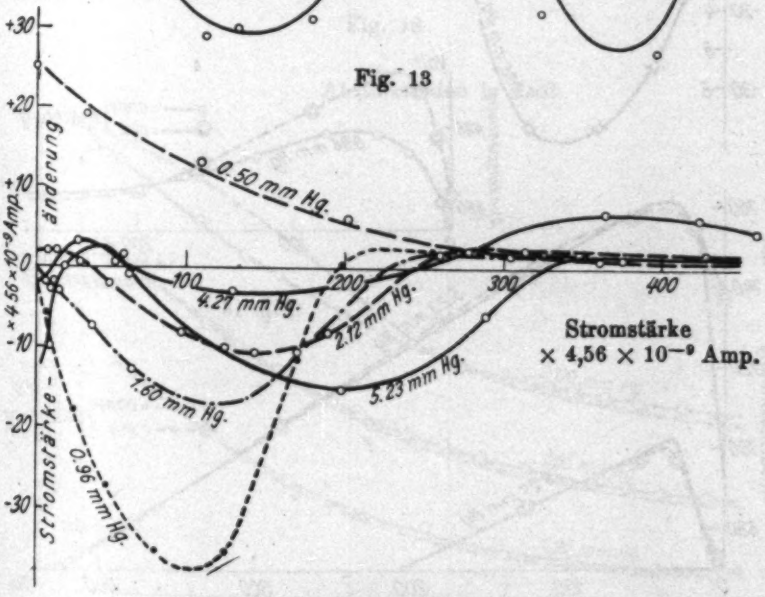


Fig. 13



Cu-Elektroden in H_2

Fig. 14

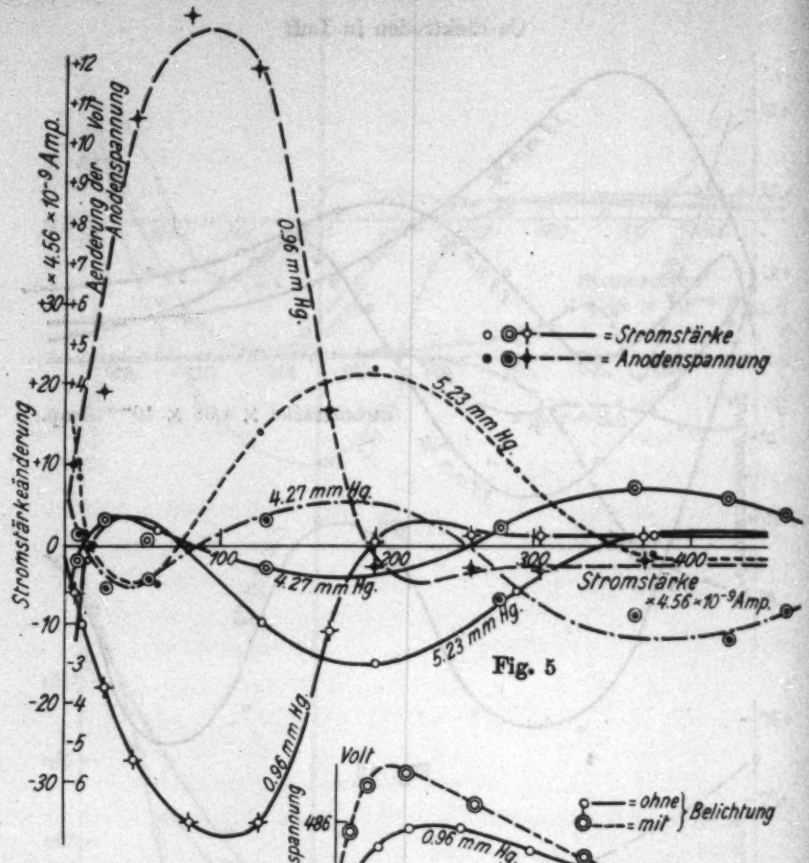


Fig. 5

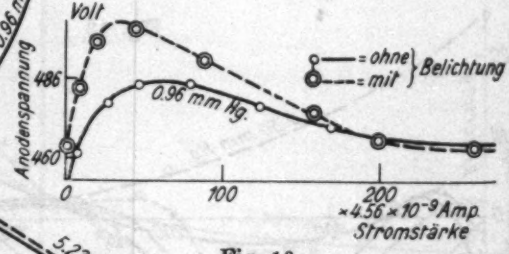


Fig. 16

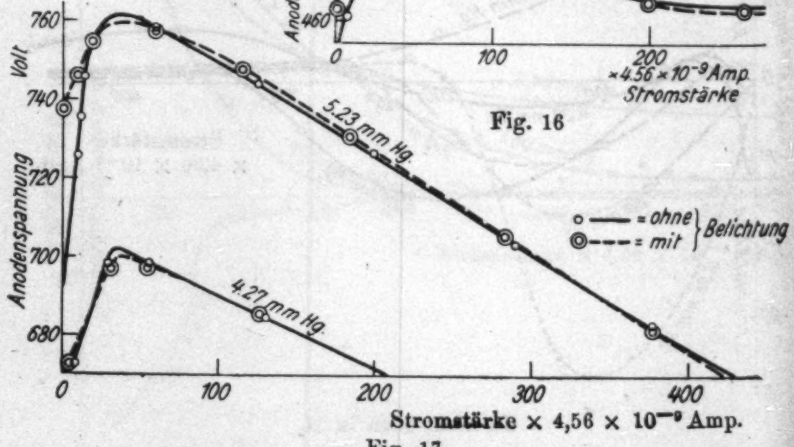


Fig. 17

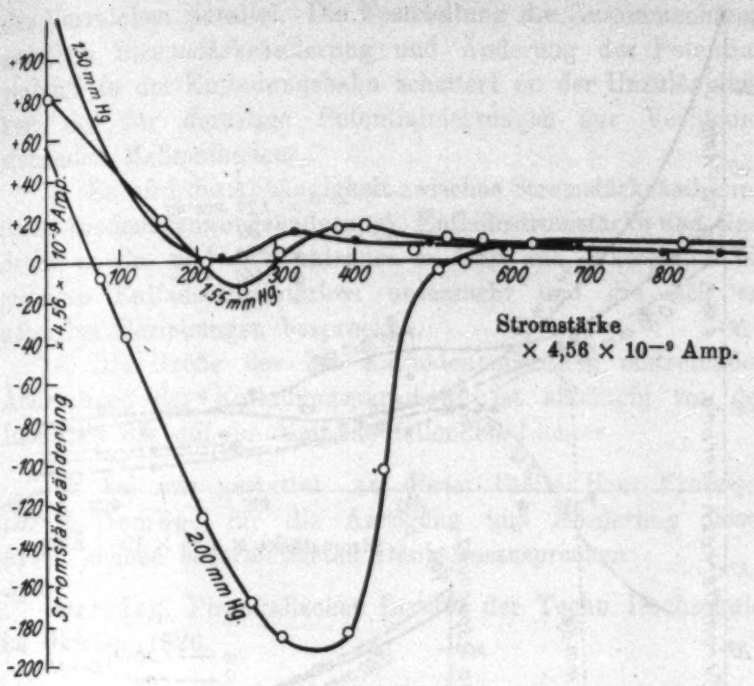


Fig. 18

Al-Elektroden in Luft

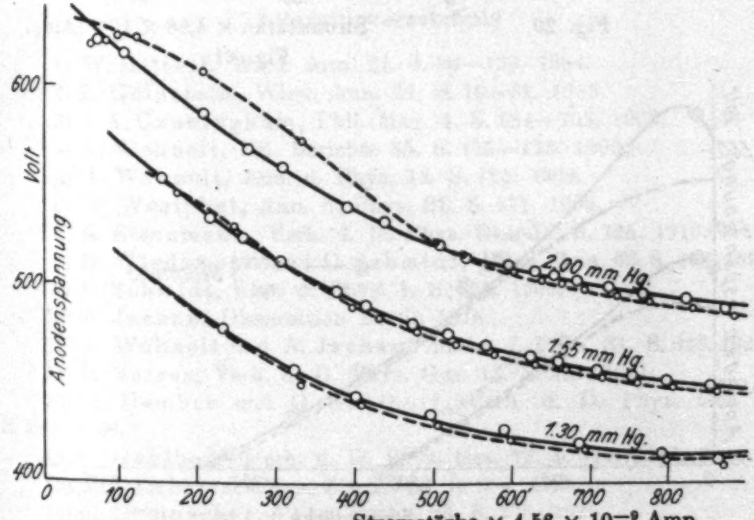


Fig. 19

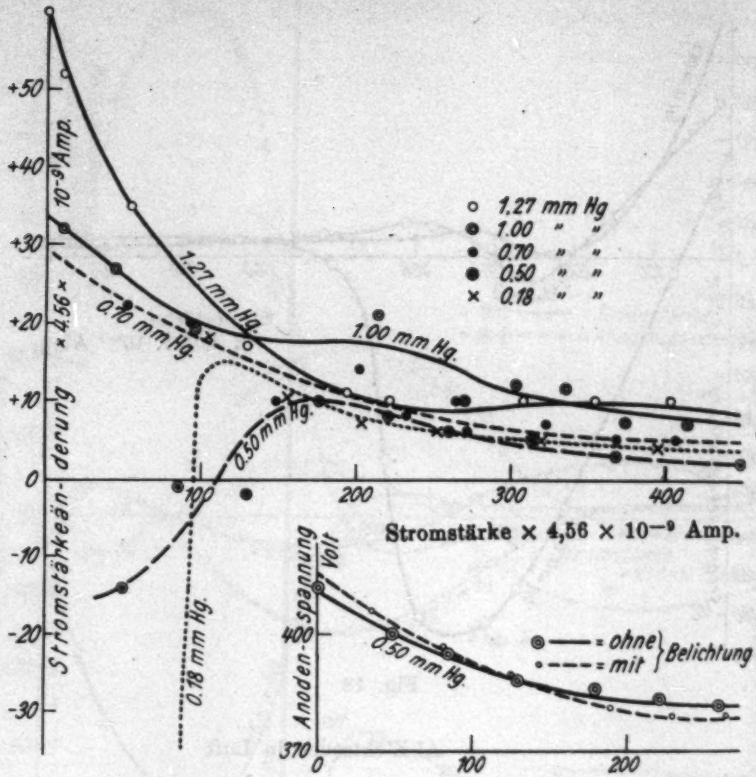


Fig. 20

Stromstärke × 4,56 × 10⁻⁹ Amp.

Fig. 21

Fig. 22

das Vorzeichen parallel. Die Feststellung der Zusammenhänge zwischen Stromstärkeänderung und Änderung des Potentialverlaufs in der Entladungsbahn scheitert an der Unzulänglichkeit der für derartige Potentialmessungen zur Verfügung stehenden Meßmethoden.

3. Es wird die Abhängigkeit zwischen Stromstärkeänderung (bzw. Anodenspannungsänderung), Entladestromstärke und Gasdruck an Cu- und Al-Elektroden in Luft und Wasserstoff bei geringen Entladestromstärken untersucht und die sich ergebenden Beziehungen besprochen.

4. Die Größe der bei Kathodenbelichtung eintretenden Änderungen der Entladungsparameter ist abhängig von der Intensität des auf die Kathode fallenden Lichtes.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Professor Dr. H. Dember für die Anregung und Förderung dieser Arbeit meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Dresden, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im Oktober 1926.

Literaturverzeichnis

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 21. S. 90—139. 1884.
2) E. Goldstein, Wied. Ann. 24. S. 79—82. 1885.
3) I. A. Cunningham, Phil. Mag. 4. S. 684—703. 1902.
4) A. Wehnelt, Erl. Berichte 35. S. 115—123. 1903.
5) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. S. 425. 1904.
6) W. Westphal, Ann. d. Phys. 27. S. 571. 1908.
7) K. Eisenmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 725. 1910.
8) G. Wiedemann und C. Schmidt, Wied. Ann. 62. S. 468. 1897
9) C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. S. 625. 1900.
10) A. Jachan, Dissertation Berlin 1916.
11) A. Wehnelt und A. Jachan, Ztschr. f. Phys. 31. S. 666. 1925.
12) R. Reiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. S. 283. 1911.
13) H. Dember und G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. S. 264. 1906.
14) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. 12. S. 411. 1910.
15) A. Lambertz, Phys. Ztschr. 26. S. 254. 1925.
16) H. Greinacher, Phys. Ztschr. 26. S. 376. 1925.
17) L. Bergmann, Phys. Ztschr. 26. S. 469. 1925.

18) R. Holm, Phys. Ztschr. **15**. S. 241. 289. 782. 1914; **16**. S. 20. 70. 1915; siehe hierzu auch unter 33), 41), 42).
19) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. und Elektronik **19**. S. 222. 1923.
20) H. Stücklen, Phys. Ztschr. **25**. S. 401. 1924.
21) W. C. Baker, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**. S. 472. 1902.
22) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. **2**. S. 173. 1900.
23) W. Dällenbach, Phys. Ztschr. **27**. S. 101. 448. 1926.
24) C. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**. S. 622. 1903.
25) R. Seeliger und I. Schmekel, Phys. Ztschr. **26**. S. 471. 1925.
26) F. M. Penning, Phys. Ztschr. **27**. S. 187. 1926.
27) G. Holst und E. Osterhuis, Phil. Mag. **46**. S. 1117. 1923.
28) I. M. Schmierer, Ztschr. f. techn. Phys. S. 370. 1925.
29) I. S. Townsend, Marx' Handb. d. Radiologie Bd. I S. 381ff.
30) W. Schottky u. von Issendorf, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 163. 1925.
31) A. Güntherschulze, Ztschr. f. techn. Phys. **6**. S. 446. 1925.
32) W. Dällenbach, E. Gereke und E. Stoll, Phys. Ztschr. **26**. S. 10. 1925.
33) R. Holm, Phys. Ztschr. **26**. S. 412. 1925 (siehe hierzu auch unter 18), 41), 42).
34) R. Seeliger, Phys. Ztschr. **27**. S. 22. 1926.
35) R. Seeliger, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **20**. S. 353. 1924.
36) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 193.
37) A. Janitzky, Zeitschr. f. Phys. **35**. S. 27. 1925.
38) G. Valle, Phys. Zeitschr. **26**. S. 495. 1925.
39) I. P. Cassiot, Proc. Roy. Soc. **10**. S. 393. 1860.
40) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 197.
41) R. Holm, Phys. Zeitschr. **25**. S. 497. 1924.
42) R. Holm, Phys. Zeitschr. **19**. S. 548. 1918.
43) E. Warburg, Wied. Ann. **40**. S. 1. 1890.
44) N. Hehl, Phys. Zeitschr. **3**. S. 549. 1902.
45) O. Lehmann, Verh. Naturwiss. Verein Karlsruhe **15**. S. 13. 1902.
46) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 172.
47) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 173.
48) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 150.
49) R. Whiddington, Nature Nr. 2918. **116**. S. 506. 1925.
50) C. Samson, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**. S. 281. 1925.
51) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 56.
52) H. A. Wilson, Phil. Mag. **6**. S. 180. 1903.
53) J. Würschmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**. S. 652. 1910.
54) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 180.
55) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 1ff.
56) G. Gehlhoff, Lehrb. d. techn. Phys. S. 950ff., 992ff.
57) G. Gehlhoff, Lehrb. d. techn. Phys. S. 978.
58) E. Warburg, Wied. Ann. **31**. S. 545. 1887. Vgl. hierzu auch unter 43).
59) G. Gehlhoff, Dissertation Berlin 1907; Ann. d. Phys. **24**. S. 553, 1907.

60) J. J. Slepian, Phys. Rev. 27. S. 249. 1926.
61) Maron E. Hufford, Phys. Rev. 27. S. 110. 1926.
62) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 1. 1923.
63) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 44ff.
64) W. H. McCurdy, Phil. Mag. 46. S. 527. 1923.
65) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. 26. S. 731. 1923; Journ. Franklin-Inst. 196. S. 751. 1923; Science 58. S. 290. 1923.
66) K. Rottgardt, Ann. d. Phys. 33. S. 1161. 1910 (Ergänzungsband).
67) A. Schaufelberger, Dissertation Zürich 1921.
68) Cl. A. Skinner, Phil. Mag. 8. S. 397. 1904.
69) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 229.
70) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 8. 1923.
71) R. Reiger, Phys. Zeitschr. 7. S. 68. 1906.
72) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. 27. S. 402. 1926.
73) G. Valle, Phys. Zeitschr. 27. S. 478. 1926.
74) G. Gehlhoff, Lehrb. d. techn. Phys. S. 980.
75) E. Marx, Handb. d. Radiologie Bd. III. S. 208.
76) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 66. S. 314. 1898.
77) K. Cunradi, Ann. d. Phys. 81. S. 155. 1926.
78) G. Gehlhoff, Lehrb. d. techn. Phys. S. 946/947. 967.
79) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. S. 241. 1888.

(Eingegangen 15. Dezember 1926)

2. *Über gewisse Eigenschwingungen mit kontinuierlichem Spektrum;*

von Aurel Wintner

(Vierte Mitteilung)[1])

Es sei $f(v)$ eine für $0 \leqq v \leqq 1$ erklärte reellwertige integrierbare Funktion; wir sagen, daß sie zur Funktionenklasse G_α gehört, wobei $\alpha \geqq 0$ ist, falls sie auf beliebig hohen Potenzen integrierbar und

$$\limsup_{n=+\infty} \sqrt[n]{\frac{\int_0^1 |f(v)|^n \, dv}{\Gamma(\alpha n)}} < +\infty,$$

d. h.

$$\limsup_{n=+\infty} \sqrt[n]{\frac{\int_0^1 |f(v)|^n \, dv}{n!^\alpha}} < +\infty$$

ist (in den Bezeichnungen von II hat man per def. $G_1 = L$ und mit Rücksicht auf die horizontale Exhaustion $G_0 = B$). Betrachten wir das Schwingungsproblem

$$\ddot{x}_i = \sum_j [f]_{i-j} x_j \qquad (i, j = 0, \pm 1, \ldots \text{in inf.}), \tag{1}$$

d. h.

$$\delta \int_0^t (T - U)\, dt = 0 \text{ mit } T = \sum_j \dot{x}_i^2 \text{ und } U = \sum_i \sum_j [f]_{i-j} x_i x_j,$$

wobei die

$$[f]_\nu = \int_0^1 f(v) \exp\left(\pm 2\pi \nu v \sqrt{-1}\right) dv$$

1) Die früheren Mitteilungen, die in den Ann. d. Phys. 81. S. 577, 846. 1926; 82. S. 67. 1927 erschienen sind, sollen mit der entsprechenden römischen Ziffer zitiert werden; III kommt hier nicht in Betracht.

die Fourierkoeffizienten von $f(v)$ bezeichnen, so daß $f(v)$ gerade ist. In I, II haben wir uns mit $\alpha = 0$ bzw. $0 < \alpha \leqq 2$ beschäftigt; hier soll der allgemeine Fall $2 < \alpha < +\infty$ betrachtet und damit die Sache zu einem gewissen Abschluß gebracht werden.

Um die Sprachweise zu vereinfachen, setzen wir voraus, daß $f(v)$ über $0 \leqq v \leqq 1$ aus endlich vielen, nichtkonstanten, monotonen, stetig differenzierberen, offenen Stücken besteht, endlich viele, höchstens solche Unendlichkeitsstellen wie $(\log \varepsilon)^{\alpha}$ bei $\varepsilon \to +0$ besitzt und sonst stetig verläuft. Wir setzen ferner voraus, daß $f(v)$ überall negativ ist, d. h. daß es eine Schranke γ gibt derart, daß

$$-\infty \leqq f(v) < \gamma < 0;$$

die Annahme einer solchen Stabilitätsvoraussetzung, auf welcher der Existenzbeweis beruhen wird, liegt auch analytisch in der Natur der Sache, was aus dem ganzen Zusammenhange hervorgeht.

Die zu den beiden Anfangsbedingungen

$$(2) \qquad x_i(0) = \delta_{i\varkappa}, \quad \dot{x}_i(0) = 0; \qquad x_i(0) = 0, \quad \dot{x}_i(0) = \delta_{i\varkappa}$$

($\varkappa$ ist fest; $\| \delta_{i\varkappa} \|$ = Einheitsmatrix) gehörigen Lösungen von (1) sind nach I, II bei $0 \leqq \alpha \leqq 2$

$$(3) \qquad \begin{cases} \bar{\omega}_i^{(\varkappa)}(t) = \int\limits_{\mathfrak{S}} \cos \dfrac{t}{\sqrt{-\mu}} \cdot d\sigma_{i\varkappa}(\mu); \\ \bar{\omega}_i^{[\varkappa]}(t) = \int\limits_{\mathfrak{S}} \sqrt[+]{-\mu} \sin \dfrac{t}{\sqrt[+]{-\mu}} \cdot d\sigma_{i\varkappa}(\mu); \end{cases}$$

sie sind in der Umgebung von $t = 0$ holomorphe (und bei $0 \leqq \alpha < 2$ sogar auch ganze) Funktionen. Ist $\alpha > 2$ (genau), so gibt es *keine*, bei $t = 0$ *holomorphe* Lösung, die einer Anfangsbedingung (2) genügt, was aus II hervorgeht [NB., es gibt freilich wegen II (5) auch dann bei $t = 0$ holomorphe Lösungen, wenn nur die Anfangsbedingungen derart gewählt werden, daß das singuläre Verhalten von $f(v)$ bei den Unendlichkeitsstellen daselbst durch ein angemessen unendlich starkes Verschwinden vom Typus $\exp \psi(\varepsilon)$ mit $\lim\limits_{\varepsilon = +0} \psi(\varepsilon) = -\infty$ der Anfangsfunktionen $\varphi_0(v)$, $\varphi_1(v)$ kompensiert wird; was bei den Normalschwingungen (2) nicht der Fall ist]. — Wir wollen beweisen, daß die Normalschwingungen *für reelles* t dennoch existieren

($\alpha > 2$), was überhaupt nicht paradox klingt; unsere totalen unendlichen, homogenen, linearen Differentialsysteme sind ja wohl als korpuskulare Übersetzungen der klassischen partiellen Schwingungsgleichungen von *hyperbolischem* (bzw. *parabolischem*) Typus[1]) mit „Randbedingungen" im räumlichen Unendlichen zu betrachten (vgl. II, zweiter Absatz), so daß man den Defekten von $f(v)$ ein singuläres Verhalten dieser Randbedingungen entsprechen lassen kann; deutet man andererseits (1) lediglich als ein reines Anfangsproblem, so kann man in einem gewissen Sinne die Defekte von $f(v)$ als eine solche, längs der Charakteristik vorgeschriebene Anfangsbedingung auffassen, durch welche die Nichtholomorphie der Lösung der klassischen Gleichung bedingt wird. Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß ich die Eindeutigkeit der Lösung nicht beweise. Die im Gleichnis vorausgesetzte freie Wahl von $f(v)$ setzt freilich die Abänderung der Matrix d. h. des Modells voraus und behält die Anfangsbedingungen bei, so daß die Analogie *formell* nicht bindend ist.

Wir behaupten zunächst, daß bei den Voraussetzungen des zweiten Absatzes die Integrale (3) für reelles t absolut konvergent sind; mit Rücksicht auf die Toeplitz-Hellingersche Spektralregel liegt es auf der Hand, was dabei unter $\| \sigma_{i\varkappa}(\mu) \|$ und $\mathfrak{S}$ zu verstehen sei; wegen $f(v) < \gamma < 0$ liegt $\mathfrak{S}$ ganz im Endlichen auf der Halbgerade $\mu \leqq 0$ und reicht bis auf den Punkt $\mu = 0$, da $\alpha \neq 0$. — Z. B. ist

$$\int_{\mathfrak{S}} \left| \cos \frac{t}{\sqrt{-\mu}} \cdot d\,\sigma_{i\varkappa}(\mu) \right| \leqq \int_{\mathfrak{S}} | d\,\sigma_{i\varkappa}(\mu) | ,$$

und mit Rücksicht auf die Spektralregel ist nicht nur das letzte Integral $< +\infty$, sondern auch

$$\int_{\mathfrak{S}} \left| \frac{d\,\sigma_{i\varkappa}(\mu)}{(\sqrt{-\mu})^n} \right| \qquad (n > 0),$$

da das Gammaintegral bei positivem Argument absolut kon-

1) Im parabolischen Falle (Statistik) ist das entsprechende System aus Gleichungen von der *ersten* Ordnung zusammengesetzt, so daß man in den Koeffizienten eine volle faktorielle Größenordnung verliert, in Einklang mit dem a priori bekannten Verhalten der Matrizen vom Typus $\| a_{i+\varkappa} \|$; vgl. den ersten Absatz des Zusatzes von II.

vergiert und da die von uns benutzte Normierung des Spektralzeigers (Integrationsvariable) nicht die Cauchy-Toeplitzsche, sondern die Hilbertsche ist, so daß es sich bei $\mu = 0$ nur die dorthin aus dem Unendlichen der Integrationsvariable des Gammaintegrals $\int_0^{+\infty}$ vermittels von reziproken Radien vorlegte, also wegen $f(v) < \gamma < 0$ absolut integrierbare Singularität stattfindet. Man ersieht so, daß unter (3) unbeschränkt differentiierbare ($t \gtreqless 0$) Funktionen stehen, deren $n$te Ableitung durch Differentation unter dem Integralzeichen erhalten werden kann. Insbesondere für $t = 0$ ergibt sich auch für jetzt die Momentdarstellung in I, die mit der auch jetzt gültigen Potenzintegraldarstellung in II leicht ersichtlich identisch ist, so daß das Verschwinden des Konvergenzradius der Potenzreihe in t, d. h. die Nichtholomorphie, bloß durch „im komplexen Gebiete gelegenen" Defekte in t bedingt wird[1]) [vergleicht man einen Satz von Hrn. E. Hellinger[2]) mit dem in I zugrunde gelegten Zusammenhang der beiden Systeme I (2), I (9), so ist es auch a priori plausibel, daß im „stabilen" Falle $\mu \leqq 0$ die *reelle* t-Achse das verhältnismäßig am wenigsten defekthafte Verhalten zeigen muß]. — Da ich es umgehen kann (s. u.), so brauche ich nicht auf die Frage der Summierbarkeit dieser Potenzreihen vom Konvergenzradius Null einzugehen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie im (durch die Erhöhung von exp nicht verschärften) Borelschen (Integral-)Sinne für reelles t summierbar sind, wenn $2 \leqq \alpha < 4$, da durch eine formelle Anwendung der Laplace-Perronschen asymptotischen Entwicklung[3]) auf die vorher erwähnte Potenzintegraldarstellung in II nahegelegt wird, daß die Koeffizienten der Borelschen Assoziierten einen dafür hinreichenden *alternierend abnehmenden* Charakter besitzen und da die $\bar{\omega}(t)$ bei $t \to \pm \infty$ beschränkt

---

1) Falls es überhaupt einen Sinn hat, von einer Fortsetzung ins Komplexe zu sprechen. Wegen Literatur, die einerseits auf ein Kowalewski-Appellsches Problem in der Theorie der Wärmeleitung, andererseits auf die Thèse von Hrn. É. Borel zurückgeht, vgl. den in II zitierten Vortrag von Hrn. T. Carleman.

2) Diss., Göttingen 1907, S. 20.

3) O. Perron, Münch. Sitzungsber. 1917. S. 191—206.

bleiben. — Ich möchte noch den engen Anschluß an die Theorie der Kettenbrüche wiederholt betonen.[1])

Wir sind offenbar noch weitaus nicht fertig, wir haben vielmehr noch zu beweisen, daß durch (3) Lösungen von (1) dargestellt werden (wovon bisher nicht die Rede war); denn ohne eine explizite oder axiomatische Untersuchung des am Schluß von I formulierten Prinzips geht es nicht an, es ohne Bedenken anzuwenden; es wäre ja sehr wohl möglich, daß dadurch zu paradoxen Resultaten geführt wird, indem die „Permanenzbedingungen" nicht erfüllt sind. — Zur Verifizierung können wir uns freilich der Approximation bedienen. Wir schließen die unmittelbaren Umgebungen der (auf $0 \leqq v \leqq 1$ endlich vielen) Unendlichkeitsstellen von $f(v)$ durch von l abhängige und mit l^{-1} sich unendlich zusammenschrumpfende Intervalle aus; außerhalb von diesen Intervallen sei $f_l(v) \equiv f(v)$, innerhalb aber sei $f(v)$ z. B. durch solche, von unten konvexe Halbkreisbogen[2]) ersetzt, daß $f_l(v)$ auch diese Lötstellen stetig durchläuft und gerade ist, womit die $f_l(v)$ durch die passend zu wählenden Intervalle eindeutig festgelegt werden. — Betrachten wir der Kürze halber nur z. B. die geraden Normalschwingungen (3) [die ungeraden lassen sich ebenso behandeln]. Um die Abhängigkeit von der Matrix $\|[f]_{k-j}\|$ zu bezeichnen, setzen wir $\tilde{\omega}_i^{(\varkappa)}(t) = \tilde{\omega}_i^{(\varkappa)}(t; f)$. Der Zeiger $\varkappa$ ist die Nummer der Normalschwingung des Systems; wir wollen die Normalschwingung, also $\varkappa$, beliebig festhalten und $\varkappa$ nur dann anschreiben, wenn es unbedingt notwendig ist.

Was die linke Seite von (1) anbelangt, so ist es auf Grund von (2) und mit Rücksicht auf die Spektralregel klar, daß

$$\ddot{\tilde{\omega}}_i(t; f_l) \longrightarrow \ddot{\tilde{\omega}}_i(t; f)$$

(der Pfeil soll sich immer auf $l \to +\infty$ beziehen, mit Festhaltung der übrigen Zeiger und von $t \gtrless 0$); was die rechte Seite betrifft, so ergibt sich ebenso

$$\tilde{\omega}_j(t; f_l) \longrightarrow \tilde{\omega}_j(t; f) \tag{4\alpha}$$

1) Vgl. F. Bernstein, Jahresber. d. deutsch. Math.-Ver. 28. 1919; H. Hamburger, Math. Ann. 81. S. 31—45. 1920.

2) Bzw. Viertelkreisbogen, wenn $v = 0$ die ausgeschlossene Unendlichkeitsstelle ist.

und offenbar gilt auch

$$[f_l]_{i-j} \longrightarrow [f]_{i-j}. \tag{4\beta}$$

Es fragt sich nun, ob auch die zu der *ganzen* rechten Seite (i ist fest) gehörige, „starke" Limesgleichung

$$\sum_j [f_l]_{i-j}\, \bar{\omega}_j(t; f_l) \longrightarrow \sum_j [f]_{i-j}\, \bar{\omega}_j(t; f) \tag{4}$$

besteht.[1]) Die Antwort ist gewiß bejahend, wenn

$$\sum_j |[f]_{i-j}| \cdot |\bar{\omega}_j(t; f) - \bar{\omega}_j(t; f_l)| \longrightarrow 0 \tag{4a}$$

und

$$\sum_j |[f_l]_{i-j} - [f]_{i-j}| \cdot |\bar{\omega}_j(t; f_l)| \longrightarrow 0 \tag{4b}$$

gleichzeitig bestehen. Was (4a) anbelangt, so wissen wir, daß (4α) besteht und daß

$$\int_0^1 |f(v)|^2\, dv < +\infty, \text{ d. h. } \sum_j |[f]_{i-j}|^2 < +\infty;$$

was (4b) anbelangt, so sind die $f_l(v)$ offenbar derart gewählt, daß nicht nur (4β), sondern auch

$$\int_0^1 |f_l(v) - f(v)|^2\, dv \longrightarrow 0, \text{ d. h. } \sum_j |[f_l]_{i-j} - [f]_{i-j}|^2 \longrightarrow 0$$

gilt, so daß nach der Schwarzschen Ungleichung für das Beweisen von (4) [und damit auch davon, daß durch (3) Lösungen von (1) dargestellt werden] das Beweisen von

$$\limsup_{l \to +\infty} \sum_j |\bar{\omega}_j(t; f) - \bar{\omega}_j(t; f_l)|^2 < +\infty \tag{4A}$$

und

$$\limsup_{l \to +\infty} \sum_j |\bar{\omega}_j(t; f_l)|^2 < +\infty \tag{4B}$$

hinreichend ist.

Wir können uns auf (4B) beschränken, da (4A) eine Folge von (4α), (4B) und der Schwarzschen Ungleichung ist; wir sind jetzt beim springenden Punkt, man beachte nur, daß die Funktionen $f_l(v)$, d. h. die Matrizen $\|[f_l]_{i-j}\|$ (zwar einzeln beschränkt, jedoch) in l nicht gleichmäßig beschränkt sind.

---

1) Und ob damit die rechte Seite von (4) konvergiert (die linke ist nach I konvergent).

Es bezeichne U_l die quadratische Form $\sum_i \sum_j [f_l]_{i-j} x_i x_j$ und $\mathfrak{E}(\varrho)$ die reelle Hilbertsche Mannigfaltigkeit $\sum_j x_j^2 = \varrho^2$, endlich $m_l(\varrho)$ die obere Grenze von U_l auf $\mathfrak{E}(\varrho)$. Da $f_l(v) < \gamma < 0$ und bekanntlich der Wertevorrat von U_l auf $\mathfrak{E}(1)$ mit dem von $f_l(v)$ auf $0 \leqq v \leqq 1$ identisch ist, so ist auch $m_l(1) < \gamma < 0$. Da die quadratische Form U_l beschränkt ist, so ist sie (z. B. im Sinne:

$$\lim_{\substack{N \to +\infty \\ M \to +\infty}} \sum_{|i| \leqq N} \sum_{|j| \leqq M}$$

freilich eventuell nur bedingt) in jedem Punkte von jedem $\mathfrak{E}(\varrho)$ konvergent, und nach I ist $\sum_j |\bar{\omega}_j(t; f_l)|^2 < +\infty$ und auch[1] $\sum |\dot{\bar{\omega}}_j(t; f_l)|^2$ ist $< +\infty$ (t ist fest), so daß die Funktionen

$$U_l(t) = \sum_i \sum_j [f_l]_{i-j} \bar{\omega}_i(t; f_l) \bar{\omega}_j(t; f_l); \quad T_l(t) = \sum_j (\dot{\bar{\omega}}_j(t; f_l))^2$$

für jedes $t \left(\gtrless 0\right)$ existieren; man überzeugt sich leicht, etwa mit Ausnutzung der Laurentität vermittelst einer Abschnittbildung[2], daß der Energiesatz $T_l(t) - U_l(t) = T_l(0) - U_l(0)$ auch jetzt besteht. — Mit Rücksicht auf die Definition von $m_l(\varrho)$ ist auf $\mathfrak{E}(\varrho)$

$$0 \leqq -\sum_j x_j^2 m_l(1) = -\varrho^2 m_l(1) = -m_l(\varrho) \leqq -\sum_i \sum_j [f_l]_{i-j} x_i x_j,$$

woraus für $x_j = \bar{\omega}_j(t; f_l)$ folgt, daß

$$\sum_j |\bar{\omega}_j(t; f_l)|^2 \leqq \frac{U_l(t)}{m_l(1)}$$

und bei hinreichend großem l ist der Nenner $m_l(1)$ [d. h. das Maximum von $f_l(v)$] gleich dem Maximum ($< \gamma < 0$) von $f(v)$. Um also (4B) zu beweisen, genügt es zu zeigen, daß $-U_l(t)$ unterhalb einer von l unabhängigen Schranke gelegen ist (das Minuszeichen kommt von $\gamma < 0$), was gewiß der Fall ist, da mit Rücksicht auf das Energieintegral, auf $T_l(t) \geqq 0$ und auf (2)

$$-U_l(t) = -T_l(t) + T_l(0) - U_l(0) \leqq T_l(0) - U_l(0) = -U_l(0)$$
$$= -\sum_i \sum_j [f_l]_{i-j} \delta_{i\varkappa} \delta_{j\varkappa} = -[f_l]_0 \longrightarrow -[f]_0;$$

---

1) Vgl. Zeitschr. f. Phys. 37. S. 226–227. 1926.
2) Vgl. Zeitschr. f. Phys. 36. S. 779. 1926.

wir sehen sogar, daß im Hilbertschen Koordinatenraume gleichmäßig in l Dirichlet-Hillsche „geschlossene Grenzmannigfaltigkeiten" vorhanden sind, so daß die gewünschte Abschätzung auch gleichmäßig in t (und übrigens auch in x) besteht.

Bei (1) fällt die Methode der unbestimmten Koeffizienten mit der der eigentlichen schrittweisen Annäherungen auch formell zusammen, so daß man nur auf die [bekanntlich auch sonst weitertragenden[1])] Interpolationsmethoden oder auf das diagonale Auswahlverfahren denken könnte, wenn man die Lösungen *unmittelbar* konstruieren wollte; dies wäre gewiß kein Leichtes [vgl. z. B. bei Herrn M. Radaković[2]) die Behandlung eines klassischen, also verhältnismäßig noch einfachen Schwingungsproblems], so daß wir uns durch Heranziehung von einer angemessen gewählten und zu kontinuierlichem t gehörigen approximierenden Folge wahrscheinlich recht mühsam ausfallende Betrachtungen erspart haben (dem entspricht es, daß wir die Eindeutigkeit nicht diskutierten).

Die gittertheoretischen Matrizen sind derart, daß die Elemente der Hauptdiagonale gleich Null sind, $[f]_0 = 0$; man beachte jedoch, daß diese Matrizen nicht symmetrisch, sondern schiefsymmetrisch sind, so daß $f(v)$ ungerade ist, in dem Sinne, daß man in der Toeplitzschen Erzeugenden cos durch sin zu ersetzen hat (darum[3]) ist auch dann die Bedingung der Beschränktheit in einem weniger engen Gebiete erfüllt). Unsere Rechnungen beziehen sich also *wegen* $f(v) < \gamma < 0$ auf eine gewisse Modifizierung („korpuskulare Übersetzung") der klassischen partiellen Schwingungsgleichung und *nicht* auf die Gittertheorie.

Es sei in diesem Zusammenhange wiederholt erwähnt, daß die Behandlung der schiefsymmetrischen Matrizen gegenüber der der symmetrischen unter sinngemäß entsprechenden Voraussetzungen sich auf keine neue analytische Schwierigkeit

1) P. Painlevé, Bull. Soc. Math. de France 27. S. 152. 1899.

2) Wiener Monatshefte 5. S. 228ff. 1894.

3) Das Verhältnis der Sinusreihe zur Cosinusreihe steht z. B. bei den Randkomponenten der Maclaurinreihe der Hauptarcustangens allerdings umgekehrt, es kommen ihnen jedoch wegen ihrer *Lücken* keine eigentlichen Modelle zu.

stößt; die Behauptung ist im [bei dem (eindimensionalen) Steinsalzmodell und bei der (eindimensionalen) gravitierenden Gleichverteilung[1]) gewiß obwaltenden] Falle der Beschränktheit und auch bei II geradezu banal, da sich die Spektralregel auf die *komplexen* Hermiteschen Laurentmatrizen (mit $a_{i\varkappa} \cdot a_{\varkappa i} = |a_{i-\varkappa}|^2$) und so (auf leicht ersichtlicher Weise, etwa auf Grund einer naheliegenden Manipulierung mit t) die Behandlung des Differentialsystems auch auf den Fall der entsprechenden *reellen* schiefsymmetrischen Matrizen (mit $a_{i\varkappa} \cdot a_{\varkappa i} = -a^2_{i-\varkappa}$) unmittelbar überträgt; *NB., durch diese Übertragung werden die formalen Kennzeichen des „stabilen" Charakters* (m. a. W., die obigen reellen t-Werte) *in andere transformiert.* — Übrigens läßt die Toeplitzsche Theorie bekanntlich auch eine Übertragung auf Fourierreihen von mehreren Veränderlichen zu, derart, daß die Spektral-„Matrix" auf Grund der Erzeugenden, insonderheit das „Strecken"-Spektrum auf Grund einer Invertierung bei den Erzeugenden auch dann beherrscht werden kann.

1) Diese Matrizen sind $\left\| \frac{(-1)^{i-\varkappa}}{i-\varkappa} \right\|$ und $\left\| \frac{1}{i-\varkappa} \right\|$ mit $\frac{1}{0} = 0$.

(Eingegangen 4. November 1926)

3. *Beiträge zur Quantenmechanik der Atome;* *von Albrecht Unsöld*

Einleitung

Die ältere Quantentheorie, die bei der Berechnung der Energiewerte eines gegebenen Systems noch die klassische Mechanik zugrunde legte und erst nachträglich mit Hilfe der Quantenbedingungen diskrete Energie-(Term-)Werte aussonderte, hat bei der Berechnung von Drei- und Mehrkörpersystemen bekanntlich versagt. Um diese und andere Schwierigkeiten mathematischer Natur zu umgehen, mußte man die Atommodelle weitgehend schematisieren. Wir weisen besonders auf die folgenden im Rahmen der älteren Quantentheorie gemachten Ansätze hin.

Schrödinger[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß man bei der Berechnung von *Tauchbahnen* den Atomrumpf schematisieren darf, indem man die Ladung aller Rumpfelektronen derselben Hauptquantenzahl gleichmäßig auf einer Kugelschale verteilt, deren Radius (der Ionenradius) ungefähr gleich dem mittleren Abstand der betreffenden Elektronen vom Kern ist.

Für die *äußeren* Bahnen haben Born und Heisenberg[2]) gezeigt, daß man die Termgrößen wenigstens größenordnungsmäßig richtig erhält, wenn man nur den durch das elektrische Feld des Leuchtelektrons im Atomrumpf *induzierten Dipol* berücksichtigt. Die Polarisierbarkeit des Atomrumpfes (induzierter Dipol/Feldstärke) mußte dabei in geeigneter Weise gewählt werden.

Verfasser hat dann gezeigt, daß man sie nach einer Formel vom Typus der klassischen Dispersionsformel abschätzen kann.

Um in numerische Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu gelangen, mußte man überdies bei inneren und

1) E. Schrödinger, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 347. 1921.
2) M. Born u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 23. S. 388. 1924.

äußeren Bahnen die *Azimutal*quantenzahl k des Leuchtelektrons *halbzahlig* rechnen (S-Terme $k = {}^1/_2$, P-Terme $k = {}^3/_2 \ldots$), was der ursprünglichen Fassung der Quantenbedingungen natürlich widerspricht.

Alle diese Schwierigkeiten finden ihre Erledigung in der neuen *Quantenmechanik*, wie sie Schrödinger[1]) in mehreren bedeutsamen Abhandlungen entwickelt hat. Die damit äquivalente auf Heisenberg zurückgehende Form der Quantenmechanik[2]), die sich der *Matrizen*rechnung bedient, werden wir nur gelegentlich heranziehen. Im folgenden werden wir nach einem kurzen Überblick über die Grundlagen der Quantenmechanik zunächst die Frage untersuchen, was in der Quantenmechanik *„eindringende"* und *„äußere"* Bahnen bedeuten (§ 1). Sodann fragen wir uns, inwiefern sich für *eindringende* Bahnen das frühere *Schalenmodell* rechtfertigen läßt (§ 2), und berechnen die S-Terme der *He-* und *Li*-artigen Atome (§§ 3 und 4). Nach einer mathematischen Zwischenbemerkung über das Additionstheorem der Kugelfunktionen (§ 5) wenden wir uns zur Theorie der *äußeren* Bahnen. Zur Orientierung untersuchen wir das Verhalten eines Atoms im inhomogenen elektrischen Feld. Die Berechnung der 1. Näherung liefert den Beweis und eine Erweiterung des Paulischen Quadrupolsummensatzes (§ 6); die 2. Näherung führt auf Probleme der Dispersionstheorie (§ 7). Die vorhergehenden Überlegungen gestatten nun die Berechnung der „mittleren" Terme ${}^1/_2$ (Singulett + Triplett) für die *äußeren* Bahnen der Erdalkalien (§ 8). In dem folgenden § 9 berechnen wir für einige Erdalkaliterme den *Abstand* Singulett-Triplettsystem. Den Schluß bildet eine Berechnung des *Starkeffekts* der Serienspektren (§ 10).

I. Eindringende Bahnen

§ 1. Klassifikation der Bahnen in der Quantenmechanik

Schrödinger führt bekanntlich das Problem der Termberechnung auf folgendes Eigenwertproblem zurück: Es sollen

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489, 734; 80. S. 437; 81. S. 109. 1926. (Im folgenden zitiert als I, II, IIIa, III, IV.)

2) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 33. S. 879. 1925; M. Born u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 858. 1925; M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 557. 1926.

die im ganzen Konfigurationen-(q-)Raum eindeutigen, endlichen und stetigen Lösungen der Wellengleichung:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V)\psi = 0 \tag{1}$$

gefunden werden. Dabei ist der „Eigenwert" W die gesuchte Energie des Systems, V seine potentielle Energie. m und h bedeuten Elektronenmasse und Wirkungsquantum. Zu jedem Eigenwert W_i von (1) gehört eine Eigenfunktion ψ_i. Sämtliche Eigenfunktionen ψ_i bilden ein orthogonales Funktionensystem, das wir überdies als normiert betrachten. Es ist also (dS = Volumelement, das Integral ist über den ganzen q-Raum zu erstrecken):

$$\int \psi_i \psi_k \, dS = \delta_{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k \end{cases}. \tag{2}$$

Man wird sofort fragen, was in dieser neuen Mechanik, wo es anscheinend keinen Sinn mehr hat, von der Lage oder Bewegung eines Elektrons zu reden, Begriffe wie Bahndimensionen, Ionenradius und ähnliches bedeuten.

Schrödinger (IV) hat aus Betrachtungen über die Intensität der von einem Atom emittierten Spektrallinien den Schluß gezogen, daß $e \cdot \psi\tilde{\psi}$ ($\sim$ = konjugiert komplex) der zeitliche Mittelwert der Ladungsdichte des — nunmehr ja über den ganzen Raum verteilten — Elektrons ist. Nach (2) ist dann die Gesamtladung des *einem* Elektron zugeordneten ψ-Feldes gerade e. Wir werden später sehen, daß diese Annahme auch eine einfache Interpretation der Schrödingerschen Störungsformeln erlaubt. Obwohl diese Vorstellungsweise der Quantennatur des Lichtes noch nicht Rechnung trägt, scheint sie doch bei Problemen wie den hier vorliegenden zweckmäßig. Wir wollen daher im folgenden $e \cdot \psi\bar{\psi}$ einfach Ladungsdichte nennen. Wenn wir nun die ältere und die neuere Vorstellung vergleichen, so entspricht dem früher von der *Bahn* des Elektrons durchlaufenen Bereich das Gebiet, wo ψ merklich von Null verschieden ist; in der Tat hat schon Schrödinger (I) darauf hingewiesen, daß man so jedenfalls in die richtige Größenordnung der Bahndimensionen kommt.

Betrachten wir einmal die Verhältnisse bei wasserstoffartigen Atomen etwas genauer! Die Schwingungsgleichung (1) lautet hier in Polarkoordinaten:

$$(3)\quad \begin{cases} \frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)\right. \\ \left. \quad + \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)\right\} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(W + \frac{e^2 Z}{r}\right)\psi = 0. \end{cases}$$

ψ läßt sich in drei nur von je *einer* Koordinate abhängige Funktionen zerspalten:

$$(4)\qquad \psi = X(r)\, Y(\vartheta)\, Z(\varphi).$$

Bezeichnen wir die Quantenzahlen, die hier als Ordnungszahlen der verschiedenen Eigenschwingungen auftreten, in der üblichen Weise[1]) (n = Hauptquantenzahl, l = Azimutalquantenzahl -1, m = magnetische Quantenzahl), so wird:

$$(4\,a)\qquad \psi_{n,l,m} = X_{n,l}(r)\, Y_{l,m}(\vartheta)\, Z_m(\varphi).$$

Die *normierten* Eigenfunktionen sind nach Schrödinger (I) bzw. Waller[2]):

$$(5)\quad \begin{cases} X_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!\,2n}}\; e^{-\frac{\xi}{2}} \cdot \xi^l \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-\xi)^s}{s!}\binom{n+l}{n-l-1-s} \\ Y_{l,m}(\vartheta) = \sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\; P_l^m(\cos\vartheta) \\ Z_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{im\varphi}. \end{cases}$$

Dabei ist a der „Radius der H-Grundbahn", $e \cdot Z$ die Kernladung und $\xi = \frac{2Z}{na} \cdot r$. Die folgenden Figuren stellen die Funktion X (die mit den Laguerreschen Polynomen aufs engste zusammenhängt) für einige Werte der Quantenzahlen graphisch dar. Zum Vergleich ist auf der r-Achse der von der klassischen Bahn durchlaufene Bereich verstärkt gezeichnet, wobei wir übrigens die Azimutalquantenzahl $k = l + 1$ der Bahn *halbzahlig* gerechnet haben.

Wentzel[3]) hat in Ausführung des oben genannten Schrödingerschen Gedankens gezeigt, daß ψ nur in dem Bereich merklich vom Null verschieden ist, wo die Größe

$$(6)\qquad p = \sqrt{2m(W - V)}$$

1) Bei Schrödinger sind die Bedeutung von n und l gerade vertauscht.

2) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 635. 1926; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 39. S. 499; 1926.

3) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 518. 1926.

reell ist und außerhalb dieses Bereiches exponentiell abfällt. Dieser Bereich fällt gerade mit dem der klassischen Bahn zusammen, wenn man k^2 durch $k(k-1)$ ersetzt, oder, was ungefähr auf dasselbe herauskommt, k halbzahlig rechnet. Unsere Figuren veranschaulichen dies auf das deutlichste.

Steht nun ein solcher Schwingungszustand mit einem oder mehreren anderen (dem Atomrumpf) in Wechselwirkung, so wird diese *groß* sein, wenn sich Teile der ψ-Schwingungen überdecken, die große Amplituden haben. Dies bedeutet nach

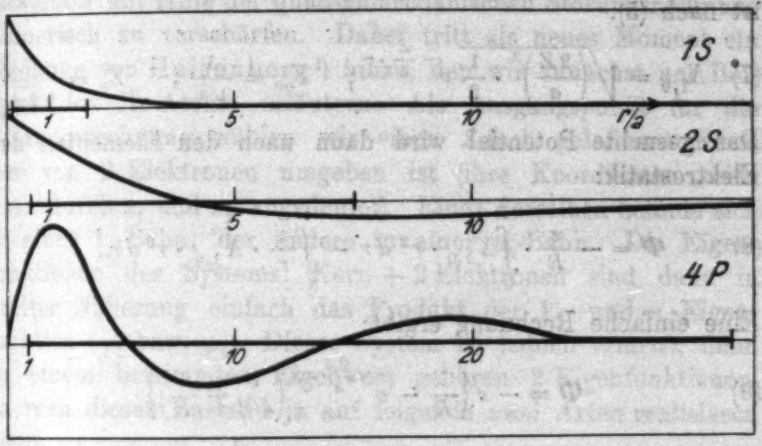


Fig. 1

obigem, daß die klassische Bahn [mit halbzahligem[1]) k!] in den Atomrumpf eindringt. Entsprechen dagegen in einem bestimmten Bereich einem der beiden „Elektronen" nur geringe ψ-Werte, so wird die Wechselwirkung klein sein, man hat es mit einer äußeren Bahn zu tun.

Überdies sieht man, daß der Übergang von eindringenden oder Tauchbahnen zu äußeren Bahnen ein durchaus stetiger sein muß. Eine Mittelstellung dürften z. B. die D-Bahnen von Rb und Cs einnehmen.

---

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 405. 1924, hat schon früher durch vergleichende Betrachtung der empirischen spektroskopischen Daten nachgewiesen, daß man, um die Eindringungsverhältnisse richtig darstellen zu können, in dem Modell der älteren Theorie die Azimutalquanten halbzahlig rechnen müsse.

§ 2. Schalenpotentiale

Ehe wir an die quantenmechanische Berechnung eindringender Bahnen gehen, möchte ich auf einen Zusammenhang mit der älteren Theorie hinweisen, der uns für das folgende noch nützlich sein wird. Als Beispiel berechnen wir das Potential, das von dem 1 S-Zustand eines wasserstoffartigen Atoms auf einen fest gedachten Aufpunkt im Abstand R vom Kern ausgeübt wird, wobei wir $e \cdot \psi\tilde{\psi}$ wieder als elektrische Raumladung betrachten. Die Eigenfunktion des 1 S-Zustandes ist nach (5):

$$(7) \quad X_{1,0} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{a}\right)^3 \cdot \frac{1}{2}}\, e^{-\frac{Z}{a} \cdot r}; \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad Z_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Das gesuchte Potential wird dann nach den Elementen der Elektrostatik:

$$(8) \quad \Phi = -\frac{e}{R} \cdot \int_0^R X_{1,0}^2 \cdot r^2\, dr - \int_R^\infty \frac{e}{r} \cdot X_{1,0}^2 \cdot r^2\, dr.$$

Eine einfache Rechnung ergibt:

$$(9) \quad \Phi = -e\left\{\frac{1}{R} - e^{-\frac{2Z}{a} \cdot R}\left(\frac{1}{a/Z} + \frac{1}{R}\right)\right\}.$$

Im Unendlichen verhält sich Φ wie $-\frac{e^2}{R}$, im Ursprung aber, wie man durch Übergang zum $\lim_{R=0}$ erkennt, wie $-\frac{1}{a/Z}$. In Fig. 2 vergleichen wir Φ mit dem Potential einer Kugelschale vom Radius a/Z, die die Ladung e als homogene Flächenladung trägt (gestrichelt gezeichnet). Wie man sieht, unterscheiden sich beide sehr wenig. Ganz allgemein kann man zeigen, daß das Potential des ψ-Feldes eines Zustandes der Hauptquantenzahl n im Unendlichen $-\frac{e}{R}$ und im Ursprung $-\frac{e}{\frac{a\,n^2}{Z}}$ ist, also die gleichen Werte hat wie bei reiner Flächenladung. Letzteres folgt daraus, daß

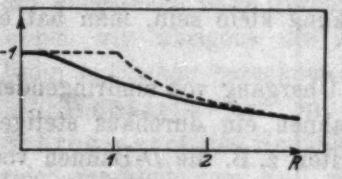


Fig. 2

$$(10) \qquad -\int_0^\infty \frac{e}{r} \cdot X_{n,l}^2(r) \cdot r^2 \, dr = -\frac{e}{\frac{a n^2}{Z}}$$

ist, wie man leicht nachrechnet.

§ 3. Die *S*-Terme und der Grundzustand von He und Li^+

Die vorstehenden Rechnungen zeigen, warum die ältere Schalenvorstellung jedenfalls qualitativ richtige Resultate geliefert hat. Wir sind aber jetzt in der Lage, die älteren Resultate mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung numerisch zu verschärfen. Dabei tritt als neues Moment ein Gedanke von Heisenberg[1]) hinzu, den wir zunächst am Beispiel des He-Atoms erläutern: Als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung wählen wir einen Z-fach geladenen Kern, der von 2 Elektronen umgeben ist (ihre Koordinaten seien kurz durch x_1 und x_2 angedeutet). Eines derselben befinde sich in einer 1_1-Bahn, der andere in einer n_k-Bahn. Die Eigenfunktionen des Systems: Kern + 2 Elektronen sind dann in nullter Näherung einfach das Produkt der 1_1- und n_k-Eigenfunktion (ψ_1 bzw. ψ_n). Dieses System ist jedoch *entartet*, denn zu einem bestimmten Eigenwert gehören 2 Eigenfunktionen, da man diesen Zustand ja auf folgende zwei Arten realisieren kann:

1. Elektron	2. Elektron	Eigenfunktion [Gl. (5)]
1_1	n_k	$\psi_1(x_1)\,\psi_n(x_2)$
n_k	1_1	$\psi_n(x_1)\,\psi_1(x_2)$

Die Eigenfunktionen „nullter Näherung", welche bei zunehmender Störung stetig in die des gestörten Systems übergehen, lassen sich nach Schrödinger (III, § 2) als lineare Kombinationen der zu dem gemeinsamen Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen darstellen. Betrachten wir gleich den Fall α-facher Entartung, so gehören zu dem ins Auge gefaßten Eigenwert die α-Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_\alpha$. Die Eigenfunktionen nullter Näherung sind also von der Form:

$$(11) \qquad \psi^{(0)} = \sum_{i=1}^{\alpha} k_i \, \psi_i .$$

---

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 411. 1926; 39. S. 499. 1926. (Im folgenden zitiert als A und B.)

Die Koeffizienten k_{li} sind nach Schrödinger aus der Gleichung

$$\sum_i k_{li}(H_{mi} - \delta_{lm} \cdot H_l) = 0 \tag{12}$$

zu bestimmen. Die Größen H_{mi} sind nichts anderes als die Elemente der der Störungsfunktion H zugeordneten Matrix und daher gegeben durch[1])

$$H_{mi} = \int H \psi_m \psi_i \, dS. \tag{13}$$

H_l ist die gesuchte Störungsenergie und ist bestimmt durch das Verschwinden der Determinante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - H_l & H_{12} \ldots & H_{1a} \\ H_{21} & H_{22} - H_l \ldots & H_{2a} \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \quad \cdot & \cdot \\ H_{a1} & H_{a2} \cdot \ldots & H_{aa} - H_l \end{vmatrix} = 0. \tag{14}$$

Im allgemeinen erhält man so α-verschiedene Werte der Störungsenergie $H_1, \ldots H_l, \ldots H_\alpha$ und ebensoviel zugehörige Eigenfunktionen $\psi^{(1)}, \ldots \psi^{(l)}, \ldots \psi^{(\alpha)}$. Im Falle des He, $Li^+ \ldots (\alpha = 2)$ gehören zu einem bestimmten Eigenwert die zwei Eigenfunktionen

$$\psi_1(x_1)\psi_n(x_2) \quad \text{und} \quad \psi_n(x_1)\psi_1(x_2). \tag{15}$$

Hinsichtlich der Bezeichnung beachte man, daß jedes dieser Produkte nur je eine der in (11) und (13) gemeinten Eigenfunktionen ψ_m, ψ_i des gesamten Zwei-Elektronensystems darstellt. Den Ausnahmefall $n = 1$, wo das Atom sich also im Grundzustand befindet, werden wir gesondert betrachten. Nach (13) ist jetzt:

$$H_{11} = \int H \psi_1^2(x_1) \psi_n^2(x_2) \, dS_1 \, dS_2$$

$$H_{22} = \int H \psi_n^2(x_1) \psi_1^2(x_2) \, dS_1 \, dS_2$$

$$H_{12} = H_{21} = \int H \psi_1(x_1) \psi_n(x_1) \psi_1(x_2) \psi_n(x_2) \, dS_1 \, dS_2.$$

Da die Störungsfunktion H in x_1 und x_2 symmetrisch ist, wird $H_{11} = H_{22}$. Man erhält deshalb nach (14) für die Störungsenergie die zwei Werte

1) Wir betrachten hier der Bequemlichkeit wegen die ψ als reell. Bei komplexer Schreibweise (5) ist einfach ψ^2 durch $\psi \tilde{\psi}$ zu ersetzen, und ähnliches.

$$(16)\qquad \begin{cases} H_1 = H_{11} + H_{12} \\ H_2 = H_{11} - H_{12}. \end{cases}$$

Nun bestimmt man die k, indem man (16) in (12) einsetzt und erhält so die zugehörigen (wieder normierten) Eigenfunktionen (11):

$$(17)\qquad \begin{cases} \psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(x_1)\,\psi_n(x_2) + \psi_n(x_1)\,\psi_1(x_2)\right) \\ \psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_1(x_1)\,\psi_n(x_2) - \psi_n(x_1)\,\psi_1(x_2)\right) \end{cases}$$

wie bereits Heisenberg (A, S. 420) ausführlich gezeigt hat. Nach der im vorstehenden kurz wiederholten, von Schrödinger und Heisenberg entwickelten Methode hat letzterer die „äußeren Bahnen" (d. h. die P, D und F-Terme) von He und Li^+ berechnet. Wir behandeln im folgenden zunächst die S-Terme derselben Spektren. Bezeichnen wir die Entfernung der beiden Elektronen mit r_{12}, so ist

$$(18)\qquad H_{11} = \int \frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_1^2(x_1)\,\psi_n^2(x_2)\,r_1^2\,dr_1 \cdot \sin\vartheta_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1 \cdot r_2^2\,dr_2 \sin\vartheta_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2.$$

Diese Größe läßt sich physikalisch deuten als das gegenseitige Potential zweier Raumladungen der Dichte $e\,\psi_1^2$ bzw. $e\,\psi_n^2$, worin man eine Bestätigung der schon in § 3 besprochenen Deutung von $e \cdot \psi^2$ bzw. $e \cdot \psi\,\tilde{\psi}$ als Ladungsdichte sehen kann.

Da die Eigenfunktionen der S-Zustände von ϑ und φ unabhängig sind und nur von r_1 bzw. r_2 (Entfernung des 1. bzw. 2. Elektrons vom Kern) abhängen, können wir bei der Berechnung der Matrizenelemente (13) die Integration nach ϑ und φ ohne weiteres ausführen nach Regeln, die aus der Potentialtheorie bekannt und bereits in Gleichung (8) benutzt sind. Man erhält [vgl. auch Gleichung (8)]

$$(19)\qquad \begin{cases} H_{11} = \int_{r_1=0}^{\infty} X_{n,0}^2(r_1)\,r_1^2 \left\{ \int_{r_2=0}^{r_1} \frac{e^2}{r_1} \cdot X_{10}^2(r_2)\,r_2^2\,dr_2 \right. \\ \qquad\qquad \left. + \int_{r_2=r_1}^{\infty} \frac{e^2}{r_2} X_{10}^2(r_2)\,r_2^2\,dr_2 \right\} dr_1. \end{cases}$$

Genau in derselben Weise ergibt sich für das andere Matrizenglied:

$$(20)\quad \begin{cases} H_{12} = \int\limits_{r_1=0}^{\infty} X_{n,0}(r_1)\, X_{10}(r_1)\, r_1^{\,2} \left\{ \int\limits_{r_2=0}^{r_1} \frac{e^2}{r_1}\, X_{n0}(r_2)\, X_{10}(r_2)\, r_2^{\,2}\, dr_2 \right. \\ \qquad\qquad \left. + \int\limits_{r_2=r_1}^{\infty} \frac{e^2}{r_2}\, X_{n0}(r_2)\, X_{10}(r_2)\, r_2^{\,2}\, dr_2 \right\} dr_1 . \end{cases}$$

Versucht man diese Integrale für beliebiges n auszurechnen, so stößt man auf äußerst umständliche und undurchsichtige Formeln. Ich habe daher die Rechnung für den $2\,S$-, $3\,S$- und den $4\,S$-Term gesondert ausgeführt. Hier möge nur die für den $2\,S$-Term ausführlich wiedergegeben werden, die anderen verlaufen ganz analog.

Die Eigenfunktionen des ungestörten $1\,S$- bzw. $2\,S$-Zustandes sind nach (7) und (5)

$$(21)\quad \begin{cases} X_{1,0} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{a}\right)^3 \cdot \frac{1}{2}}\; e^{-\frac{Z}{a}\cdot r} \\ X_{2,0} = \sqrt{\left(\frac{Z}{a}\right)^3 \cdot \frac{1}{8}}\; e^{-\frac{Z}{2a}\cdot r} \left(2 - \frac{Z}{a}\, r\right). \end{cases}$$

Setzt man ähnlich wie in (5)

$$\frac{2Z}{a}\cdot r_1 = \xi_1 \quad \text{und} \quad \frac{2Z}{a}\cdot r_2 = \xi_2 ,$$

so geht (19) über in

$$(22)\quad \begin{cases} H_{11} = \frac{e^2 Z}{64\,a} \int\limits_0^{\infty} e^{-\frac{\xi_1}{2}} \left(2 - \frac{\xi_1}{2}\right)^2 \xi_1 \left\{ \int\limits_0^{\xi_1} e^{-\xi_2} \cdot \xi_2^{\,2}\, d\xi_2 \right. \\ \qquad\qquad \left. + \xi_1 \int\limits_{\xi_1}^{\infty} e^{-\xi_2} \cdot \xi_2\, d\xi_2 \right\} d\xi_1 . \end{cases}$$

Durch Ausrechnen der geschweiften Klammer erhält man

$$(23)\quad \begin{cases} H_{11} = RhZ \cdot \frac{1}{8} \left(- \int\limits_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2}\xi_1} \left(1 - \frac{\xi_1}{4}\right)^2 (\xi_1^{\,2} + 2\xi_1)\, d\xi_1 \right. \\ \qquad \left. + 2 \int\limits_0^{\infty} e^{-\frac{\xi_1}{2}} \left(1 - \frac{\xi_1}{4}\right)^2 \xi_1\, d\xi_1 \right) = RhZ \left(\frac{1}{2} - \frac{13}{2\cdot 81}\right). \end{cases}$$

Wie man sich an Hand von (10) leicht überzeugt, tritt für $n = 3, 4, 5$ an Stelle des ersten Gliedes $(\frac{1}{2})$ allgemein $\frac{2}{n^3}$.

Dies entspricht dem Umstand, daß die auf das jeweils außen befindliche Elektron wirkende Kernladung ungefähr $Z-1$ wird, d. h. wir können dieses Glied berücksichtigen, indem wir in dem Ausdruck für die Energie des ungestörten Systems Z durch $Z-1$ ersetzen, denn in der betrachteten Näherung ist die Differenz der beiden Energiewerte:

$$-\frac{Rh(Z-1)^2}{n^2}+\frac{RhZ^2}{n^2}=\frac{2RhZ}{n^2}-\ldots$$

gerade das betrachtete Störungsglied. Das zweite Glied in (23) berücksichtigt das Eindringen in den Atomrumpf. Wollte man die Quantenmechanik entsprechend der älteren Theorie im dreidimensionalen Raum statt im „q-Raum" deuten, so wäre durch H_{11} die ganze Störungsenergie gegeben, so aber kommt noch ein Glied $\pm H_{12}$ hinzu, das nach Heisenberg (a. a. O.) dem Austausch der beiden Elektronen entspricht und gerade die Trennung des Singulett- und Triplettsystems liefert. Dieses „Austauschglied" wollen wir jetzt ebenfalls für den $2\,S$-Term berechnen. Denkt man sich zunächst die Integration nach ϑ und φ in der oben angedeuteten Weise ausgeführt und setzt noch $\frac{Zr}{2a}=\eta$, so wird:

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} H_{12}=\frac{e^2Z}{2a}\cdot 2\pi\int_0^\infty e^{-3\eta_1}(1-\eta_1)\eta_1\left\{\int_0^{\eta_1} e^{-3\eta_2}(1-\eta_2)\eta_2^{\,2}\,d\eta_2\right.\\ \left.+\,\eta_1\int_{\eta_1}^\infty e^{-3\eta_2}(1-\eta_2)\eta_2\,d\eta_2\right\}d\eta_1\,. \end{aligned}\right.$$

Schreibt man hier $3\eta_i=u_i$ so ergibt sich für die geschweifte Klammer:

$$(25)\quad \{\} = \frac{1}{3^4}\left(\int_0^{u_1} e^{-u_2}(3u_2^{\,2}-u_2^{\,3})\,du_2+u_1\int_{u_1}^\infty e^{-u_2}(3u_2-u_2^{\,2})\,du_2\right).$$

Die vorkommenden Integrale sind alle vom Typ:

$$(26)\qquad J_n=\int e^{-x}x^n\,dx\,.$$

Durch partielle Integration erhält man die Rekursionsformel

$$(27)\qquad J_n=-e^{-x}\cdot x^n+n\,J_{n-1}\,.$$

Allgemein folgt daraus:

$$J_n = -e^{-x} \cdot \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!} x^k \,. \tag{28}$$

Unter Benützung dieser Formeln erhält man nach einfacher, etwas langweiliger Rechnung für den $2\,S$-Term:

$$H_{12} = RhZ \cdot \frac{32}{3^6} = RhZ \cdot 0{,}0439. \tag{29}$$

Setzt man zur Abkürzung

$$H_{11} = RhZ\left(\frac{2}{n^2} - a\right) \quad \text{und} \quad H_{12} = RhZ \cdot b, \tag{30}$$

so fanden wir für den bisher betrachteten $2\,S$-Term

$$a = 13/2 \cdot 81 = 0{,}0802, \qquad b = 0{,}0439.$$

Die entsprechenden Werte für die folgenden S-Terme, die aus einer ganz analogen Rechnung erhalten werden, zeigt Tab. 1:

Tabelle 1

	$2\,S$	$3\,S$	$4\,S$
a	0,0802	0,0232	0,00973
b	0,0439	0,0115	0,00468

Die Termwerte der S-Zustände eines He-artigen Atoms der Kernladung Z sind daraufhin nach (16) gegeben durch

$$\nu_{1,2} = RZ^2 + \frac{RZ^2 - 2RZ}{n^2} + RZ(a \pm b). \tag{31}$$

Das obere Vorzeichen liefert dabei nach Heisenberg das Orthosystem (Tripletts), das untere das Parasystem (Singuletts). Lassen wir im folgenden die konstante Energie RhZ^2 des „inneren" Elektrons fort und schreiben statt (31)

$$\nu = \frac{R(Z-1)^2}{(n-\delta)^2}, \tag{32}$$

so ergibt sich, wenn wir der Genauigkeit unserer Rechnung entsprechend Glieder der Größenordnung Z^0 vernachlässigen:

$$\delta(Z-1) = \frac{n^2}{2}(a \pm b). \tag{33}$$

Unsere Störungsrechnung ist als Entwicklung nach Z^{-1} aufzufassen, da wir die Störungsfunktion der Größenordnung Z als klein im Vergleich zur Energie des ungestörten Systems

von der Größenordnung Z^2 betrachtet haben. Wir können also nur erwarten, daß Gleichung (33) für hinreichend große Z erfüllt ist, d. h. die Beobachtungswerte von $\delta(Z-1)$ müssen sich für große Z dem an Gleichung (33) rechts berechneten Grenzwert nähern. In Tab. 2 vergleichen wir Beobachtung und Rechnung in bezug auf die Größe $\delta(Z-1)$; wie man sieht, nähern sich die Beobachtungswerte von He über Li^+ [1]) dem berechneten Grenzwert:

Tabelle 2

		$2\,S$		$3\,S$		$4\,S$	
		Para	Ortho	Para	Ortho	Para	Ortho
beob.	He . .	0,156	0,311	0,149	0,303	0,143	0,300
	Li^+ . .		0,380	0,150	0,366	0,150	0,362
ber. $Z\to\infty$		0,145	0,496	0,158	0,468	0,162	0,461

Es bleibt uns jetzt noch der $1\,S$-, d. h. der *Grundzustand* der He-artigen Atome zu berechnen. Als Ausgangspunkt für die Störungsrechnung verwenden wir ein System, das aus zwei $1\,S$-Elektronen besteht, die einen Z-fach geladenen Kern umgeben. Dieses System ist im Heisenbergschen Sinne *nicht entartet*, denn Vertauschung beider Elektronen läßt die Eigenfunktion *ungeändert*. Die Störungsenergie ist also, wenn wir die früheren Bezeichnungen beibehalten, direkt

$$H_1 = H_{11}. \tag{34}$$

Diese Störungsenergie läßt sich anschaulich deuten als das Potential, das zwei Raumladungen der Dichte ψ_1^2 aufeinander ausüben. Bei der Berechnung von H_{11} verfahren wir wie in Gleichung (18). Man erhält nach Ausführung der Integration über ϑ und φ, wenn man wie in (22) $\frac{2Z}{a}\cdot r_{1,2} = \xi_{1,2}$ setzt:

$$H_1 = \frac{e^2 Z}{2a}\int_0^\infty e^{-\xi_1}\cdot\xi_1^{\,2}\left\{\frac{1}{\xi_1}\int_0^{\xi_1} e^{-\xi_2}\cdot\xi_2^{\,2}\,d\xi_2 + \int_{\xi_1}^\infty e^{-\xi_2}\,\xi_2\,d\xi_2\right\}d\xi_1. \tag{35}$$

Die Ausrechnung ist mit Hilfe der Gleichungen (26) bis (28) leicht auszuführen und ergibt:

$$H_1 = \tfrac{5}{4}\,R\,h\,Z. \tag{36}$$

1) H. Schüler, Zeitschr. f. Phys. 37. S. 568. 1926; S. Werner, Nature, Oktober 1925 u. 118. S. 154. 1926.

Die Gesamtenergie des He-Grundzustandes ist also in 1. Näherung

$$W = -Rh\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \tag{37}$$

und die Ionisierungsspannung:

$$J = Rh\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z\right). \tag{38}$$

Es ergibt sich so für

$$\text{He}: J = 20{,}3 \text{ Volt},$$
$$\text{Li}^+: J = 71{,}0 \text{ Volt}.$$

Es darf nicht wundernehmen, daß bei He der berechnete Wert von dem beobachteten, nämlich 24,6 Volt, noch ziemlich weit entfernt ist, da ja nach Ausweis der Erfahrung die Störungsenergie H_1 bei Helium 27 Proz. der Energie des ungestörten Systems beträgt, die alleinige Berücksichtigung der Störung erster Ordnung also sicher nicht ausreicht.

Um den Quantendefekt des $1\,{}^1S$-Zustandes zu erhalten, setzen wir ähnlich wie in (32)

$$J = Rh\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) = \frac{Rh(Z-1)^2}{(1-\delta)^2}. \tag{39}$$

Unter Vernachlässigung höherer Glieder ergibt sich

$$\delta \cdot (Z-1) = \frac{3}{8} = 0{,}375. \tag{40}$$

Ein Vergleich mit den in Tab. 2 angegebenen Werten zeigt, daß *energetisch* der $1\,{}^1S$-Term eine Mittelstellung zwischen dem Ortho- und Parasystem einnimmt, wie daraus verständlich ist, daß hier das „Austauschglied" fehlt. Trotzdem verhält sich der Grundzustand, wie Heisenberg (a. a. O.) näher ausführt, bezüglich Auswahlregeln und Multiplizität genau wie die Parhelium S-Terme. Die Beobachtungen bestätigen diese Mittelstellung des Grundterms. Es ist nämlich für den He-$1S$-Term

$$\delta_{\text{beob}}(Z-1) = 0{,}26.$$

Die Störungsenergie 2. Ordnung kann man abschätzen, wenn man das ungestörte System durch Zusammenschieben seiner Frequenzen vereinfacht.[1])

1) Vgl. A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. 36. S. 92. 1926.

Man bemerkt dann, daß sie jedenfalls eine Erhöhung der Ionisierungsspannung bewirkt. Doch soll diese schon recht komplizierte Rechnung hier nicht im einzelnen ausgeführt werden. Jedenfalls sieht man, daß die bis jetzt bekannten Störungsmethoden für den He-Grundzustand wegen zu schlechter Konvergenz nicht ausreichen.

§ 4. Die *S*-Terme der lithiumartigen Atome („Stripped Atoms"; Li I, Be II, B III und C IV)

Die im vorangehenden ausgeführten Berechnungen und namentlich der in Tab. 2 durchgeführte Vergleich mit den Beobachtungsdaten zeigen, daß unsere Störungsrechnung desto rascher konvergiert, je größer die effektive Kernladung wird; denn unsere Störungsenergie ist das erste Glied einer Potenzreihe nach Z^{-1} (vgl. § 3, Schluß).

Um also eine quantitativ exakte Prüfung der Theorie zu haben, muß man möglichst hohe Ionisationsstufen heranziehen. Als solche bieten sich ganz von selbst die Bowen-Millikanschen hot-spark-spectra. Deren bestuntersuchten Typ, die Reihe Na I, Mg II ... Cl VII können wir wegen rechnerischer Schwierigkeiten (neunreihig Determinante!) leider nicht benützen. Wir berechnen daher im folgenden die *S*-Terme[1]) der Spektren von Li I, Be II ...[2]) Da wir nur die Störungsglieder erster Ordnung mitnehmen, werden wir wie oben für die He-artigen Atome den Grenzwert der Größe Quantendefekt × effektive Kernladung für unendlich hohe Kernladung berechnen. Letzteren können wir andererseits mit großer Genauigkeit aus den bei Li I, Be II ... C IV gemessenen Werten extrapolieren. Es wird sich in der Tat vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ergeben.

Als ungestörtes System betrachten wir — ganz analog den obigen Überlegungen — einen Z-fach geladenen Kern, der von zwei 1_1- und einem n_k-Elektron umgeben ist, die sich zunächst nicht beeinflussen mögen. Die Energie des ungestörten Systems ist also

$$W = -2 \cdot \frac{RhZ^2}{1^2} - \frac{RhZ^2}{n^2}.$$

1) Nur diese dringen in den Atomrumpf ein.

2) R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. 28. S. 256. 1926.

Bezeichnen wir die „Entfernungen der Elektronen voneinander" mit r_{12}, r_{23} und r_{31}, so ist die Störungsfunktion:

$$H = e^2\left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right). \tag{41}$$

Genau so wie beim He-Atom ist unser Ausgangssystem entartet, denn wir können einen bestimmten Eigenwert auf folgende drei Arten realisieren (dreifacher Eigenwert):

Tabelle 3

1. Elektron	2. Elektron	3. Elektron	Eigenfunktion
1_1	1_1	n_k	$\psi_1(x_1)\,\psi_1(x_2)\,\psi_n(x_3)$
1_1	n_k	1_1	$\psi_1(x_1)\,\psi_n(x_2)\,\psi_1(x_3)$
n_k	1_1	1_1	$\psi_n(x_1)\,\psi_1(x_2)\,\psi_1(x_3)$

Auch hier wird also jedenfalls die frühere Schalentheorie durch „Austauschglieder" ergänzt werden müssen. Daß die frühere Theorie auch ohne diese Ergänzung leidlich gestimmt hat, rührt lediglich daher, daß in unserem Falle die Austauschglieder erheblich kleiner sind als das Schalenglied. Rechts haben wir in Tab. 3 die den verschiedenen Anordnungen der Elektronen zugeordneten Eigenfunktionen unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen angeschrieben. Zur Berechnung der Störungsenergie müssen wir wieder die — jetzt dreizeilige — Determinante (14) auswerten. Da die Störungsfunktion H nach Ausweis von Gleichung (41) in den Koordinaten x_1, x_2 und x_3 symmetrisch ist und die Eigenfunktionen der Tab. 3 durch zyklische Vertauschung der Koordinaten ineinander übergeführt werden können, sind in (14) sämtliche Diagonalglieder einander gleich, ebenso die Nichtdiagonalglieder. Berechnen wir zunächst das Diagonalglied $H_{11} = H_{22} = H_{33}$! Es ist

$$\begin{cases} H_{11} = \\ e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right) \psi_1^{\,2}(x_1)\,\psi_1^{\,2}(x_2)\,\psi_n^{\,2}(x_3)\,dS_1\,dS_2\,dS_3. \end{cases} \tag{42}$$

Dabei vertreten x_1, x_2, x_3 wieder die Koordinaten des 1., 2., 3. Elektrons. dS_1, dS_2, dS_3 sind die betreffenden Volumelemente. Wegen der soeben betonten *Symmetrie* der Störungsfunktion und der *Normierung* von ψ_1 und ψ_n kann man statt (42) einfacher schreiben:

$$(43)\quad \begin{cases} H_{11} = e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2(x_1)\, \psi_1^2(x_2)\, dS_1\, dS_2 \\ \qquad + 2e^2 \int \frac{1}{r_{23}} \psi_1^2(x_2)\, \psi_n^2(x_3)\, dS_2\, dS_3 \end{cases}$$

Diese Integrale haben wir aber beide schon oben ausgewertet. Das erste war uns bei der Berechnung des He-Grundzustandes begegnet und trägt hier natürlich der gegenseitigen Störung der beiden innen befindlichen Elektronen Rechnung. (Es sind nicht zwei *bestimmte* Elektronen, sondern bei H_{11}, H_{22}, H_{33} je zwei *verschiedene*, was Heisenberg anschaulich als „Austausch" deutet. Die betreffenden *Integrale* sind aber gleich, da H in den Koordinaten der 3 Elektronen symmetrisch sein muß.) Der Wert des ersten Integrals ist nach Gleichung (35) und (36)

$$(44)\qquad \frac{5}{4} RhZ.$$

Das zweite Integral stellt die Wechselwirkung äußeres-inneres Elektron dar. Entsprechend den 2 Innenelektronen ist es mit 2 multipliziert. Seinen Wert kennen wir auch von früher, er ist nach Gleichung (18) und (30)

$$(45)\qquad RhZ\left(\frac{2}{n^2} - a\right).$$

Unser Diagonalglied ist also schließlich

$$(46)\qquad H_{11} = RhZ\left\{\frac{5}{4} + 2\left(\frac{2}{n^2} - a\right)\right\}.$$

Nun die Außerdiagonalglieder, die unter sich ebenfalls gleich sind! Es ist z. B. nach (13), wenn man ψ_m aus der ersten, ψ_i aus der zweiten Zeile der Tab. 3 entnimmt:

$$(47)\quad \begin{cases} H_{12} = e^2 \int \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{31}}\right) \\ \qquad \psi_1^2(x_1)\, \psi_1(x_2)\, \psi_n(x_2)\, \psi_1(x_3)\, \psi_n(x_3)\, dS_1\, dS_2\, dS_3. \end{cases}$$

Wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen fallen die Glieder mit $\frac{1}{r_{12}}$ und $\frac{1}{r_{31}}$ weg. Man erhält:

$$(48)\qquad H_{12} = e^2 \int \frac{1}{r_{23}} \psi_1(x_2)\, \psi_n(x_2)\, \psi_1(x_3)\, \psi_n(x_3)\, dS_2\, dS_3.$$

Die Integrale dieses Typs haben wir ebenfalls schon ausgerechnet. Es ist nach (20), (24) ff. und (30)

$$(49)\qquad H_{12} = RhZ \cdot b.$$

Dieses „Austauschglied“ war in der älteren Schalentheorie nicht vorhanden, ist aber von derselben Größenordnung (Z^1) wie H_{11} und für die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung (vgl. Tab. 5) sehr wesentlich.

Die Determinante (14), aus der wir nunmehr die Störungsenergie H berechnen wollen, lautet jetzt

$$(50) \qquad \begin{vmatrix} H_{11}-H & H_{12} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11}-H & H_{12} \\ H_{12} & H_{12} & H_{11}-H \end{vmatrix} = 0$$

oder ausgerechnet

$$(51) \qquad (H_{11}-H)^3 - 3H_{12}^2(H_{11}-H) + 2H_{12}^3.$$

Man erhält eine einfache Wurzel

$$(52) \qquad H = H_1 = H_{11} + 2H_{12}$$

und eine Doppelwurzel:

$$(53) \qquad H = H_{2,3} = H_{11} - H_{12}.$$

Diesen drei Wurzeln müßten an und für sich *drei* Termsysteme entsprechen. Tatsächlich beobachtet ist aber bei Li-artigen Atomen nur *eines*. Welches dies ist, werden wir im Anschluß an Heisenberg (a. a. O.) in einem Anhang zu diesem Paragraphen untersuchen. Es wird sich zeigen, daß in Wirklichkeit *nur* die *Lösung* (*53*) von (50) existiert. Die Störungsenergie ist also nach (53), (46) und (49):

$$(54) \qquad H = H_{2,3} = RhZ\left\{\frac{5}{4} + 2\left(\frac{2}{n^2} - a\right) - b\right\}.$$

Lassen wir die Energie des Atomrumpfes bei fehlendem Leuchtelektron [Gleichung (37)]

$$-2RhZ^2 + \frac{5}{4}RhZ$$

als von n und l unabhängig weg, so können wir die übrigbleibende Energie des „Leuchtelektrons“ in bekannter Weise schreiben:

$$(55) \qquad W = -\frac{Rh(Z-2)^2}{(n-\delta_l)^2}.$$

Setzen wir noch zur Abkürzung $Z-2 = Z_a$ (äußere Kernladung), so ergibt sich für δ unter Vernachlässigung von Gliedern der Größenordnung Z_a^0, die ja erst durch die Störungen 2. Ordnung vollständig gegeben sind:

$$(56) \qquad \delta \cdot Z_a = n^3\left(a + \frac{b}{2}\right),$$

wo a und b die früher berechneten Größen (Tab. 1) sind. Dieses Ergebnis unserer Rechnung ist, wie schon bemerkt, als 1. Glied einer Entwicklung der Form

$$\delta \cdot Z_a = A + B \cdot Z_a^{-1} + C \cdot Z_a^{-2} + \dots \tag{57}$$

aufzufassen.

Um den Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung exakt durchzuführen, können wir die Konstanten A, B ... in (57) mit Hilfe der Beobachtungswerte von $\delta \cdot Z_a$ berechnen. Es muß dann genau

$$n^3 \left(a + \frac{b}{2}\right) = A \tag{58}$$

sein. In Tab. 4 sind zunächst die effektiven Quantenzahlen n^* und die Werte von $\delta \cdot Z_a$ nach Messungen von Bowen und Millikan (a. a. O.) angegeben, darunter die mit einer dreikonstantigen Formel (57) aus den Beobachtungswerten von Be II, B III und C IV extrapolierten Werte für A und zu unterst die nach (56) berechneten Zahlen. Die Übereinstimmung der beiden letzten Zeilen (auf 3 Proz.) liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Extrapolation.

Tabelle 4

	2 S		3 S		4 S	
	n^*	$\delta \cdot Z_a$	n^*	$\delta \cdot Z_a$	n^*	$\delta \cdot Z_a$
Li I	1,588	0,411	2,596	0,404	3,598	0,402
Be II	1,729	0,542	2,736	0,528	3,737	0,525
Be III	1,797	0,610	2,803	0,592	—	—
C IV	1,837	0,650	2,842	0,630	—	—
$A = \delta \cdot Z_a$ extrapol.		0,796		0,770		—
$\delta \cdot Z_a$ berechnet		0,817		0,782		0,772

Anhang zu § 4

Um das im vorstehenden schon benützte „richtige" Termsystem der Li-artigen Atome herauszufinden, haben wir nach Heisenberg (a. a. O.) diejenigen Systeme auszuschließen, die *äquivalente* Zustände enthalten (W. Pauli). Als äquivalent sind dabei aber nur solche Zustände zu betrachten, die nicht nur

gleiche Eigenfunktionen, sondern auch *gleichgerichteten Elektronenimpuls* (Compton, Goudsmit) haben.

Zunächst müssen wir also die Eigenfunktionen „nullter Näherung" (a. a. O.) kennen, die unseren drei Lösungen von (50) zugeordnet sind. Das allgemeine Verfahren haben wir im Anschluß an Schrödinger oben auseinandergesetzt [Gleichung (11) ff.]. Für die *einfache* Wurzel (52) werden die Gleichungen (12):

$$(59)\qquad \begin{cases} -2k_{11} + k_{12} + k_{13} = 0 \\ k_{11} - 2k_{12} + k_{13} = 0 \\ k_{11} + k_{12} - 2k_{13} = 0, \end{cases}$$

d. h.

$$k_{11} = k_{12} = k_{13} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

wenn wir die k noch als Richtungskosinusse normieren (vgl. Schrödinger III, § 2). Die betreffende Eigenfunktion wird also nach (11):

$$(60)\qquad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_n(x_3) + \psi_1(x_1)\psi_n(x_2)\psi_1(x_3) + \psi_n(x_1)\psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\}.$$

Für die Doppelwurzel ist die Eigenfunktion natürlich nicht eindeutig festgelegt, aber wir können die Schar der Lösungen durch zwei willkürlich ausgewählte, linear unabhängige darstellen. An Stelle von Gl. (59) hat man jetzt

$$k_{11} + k_{12} + k_{13} = 0.$$

Man kann also z. B. folgende Lösungen nehmen:

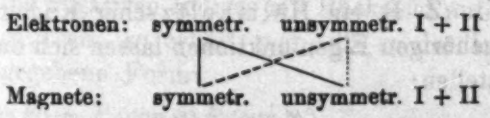
$$(61)\qquad \begin{cases} \Phi_2' = \frac{1}{\sqrt{6}}\{-2\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_n(x_3) \\ \qquad + \psi_1(x_1)\psi_n(x_2)\psi_1(x_3) + \psi_n(x_1)\psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\} \\ \Phi_2'' = \frac{1}{\sqrt{2}}\{0 \cdot \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_n(x_3) \\ \qquad + \psi_1(x_1)\psi_n(x_2)\psi_1(x_3) - \psi_n(x_1)\psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\}. \end{cases}$$

Es muß eben die Summe der Koeffizienten k verschwinden. Was nun die *Elektronenmagnete* (Impuls $\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$ betrifft, so können sie sich, wie Heisenberg gezeigt hat, entweder parallel oder antiparallel stellen, man erhält also folgende Anordnungsmöglichkeiten:

Tabelle 5

m_1	m_2	m_3	$\sum_1^3 m_i = m$
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Diese kann man zunächst in ein Quartettsystem ($s = \frac{3}{2}$) $m = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ und zwei Dublettsysteme ($s = \frac{1}{2}$) $m = \pm\frac{1}{2}$ zusammenfassen. Die zusammengeklammerten Tripel von Anordnungen der *Elektronenmagnete* sind gerade von demselben Typus wie die der *Elektronen* in Tabelle 3. Hier wie dort hat man zwei gleichartige und ein davon verschiedenes Element. Die dem magnetischen System zugeordneten Eigenfunktionen sind für $m = \pm\frac{3}{2}$ jedenfalls bezüglich der 3 Elektronen symmetrisch, da die 3 Elektronenimpulse parallel gerichtet sind. Für die beiden Klammern $m = \pm\frac{1}{2}$ erhält man entsprechend (60) und (61) je eine symmetrische und 2 unsymmetrische Eigenfunktionen. Faßt man alle symmetrischen und ebenso alle unsymmetrischen Eigenfunktionen der Elektronenmagnete zusammen, so erhält man gerade die schon angegebene Gruppierung der magnetischen Momente unseres Systems, d. h. ein Quartett mit symmetrischen und 2 Dubletts mit unsymmetrischen „Magneteigenfunktionen". Letztere fallen energetisch in unserer Näherung zusammen, da $H_{2,3}$ eine Doppelwurzel ist. Die Magneteigenfunktionen können wir nun mit denen der Elektronen auf folgende Arten kombinieren: (Wir bezeichnen die Funktionen kurz mit: symmetr. (60), unsymmetr. I (61) und unsymmetr. II (61))



Die durch die stark ausgezogenen Verbindungslinien entstehenden Systeme enthalten jedenfalls äquivalente Bahnen, denn es können sich drei Elektronen in 1 *S*-Zuständen ($\psi_n = \psi_1$) be-

finden, ohne daß die betreffende Elektroneneigenfunktion verschwindet, wie das z. B. bei den Eigenfunktionen (61) der Fall wäre, und es müssen mindestens zwei der Elektronen parallele Impulse haben. Ferner ist ein Quartettsystem mit unsymmetrischer Elektroneneigenfunktion ausgeschlossen, weil darin ein Li-artiges Atom enthalten ist, dessen Atomrumpf ein 1^3S-(Orthohelium $1S$-)Zustand ist, der gleichfalls, wie schon Heisenberg ausführlich gezeigt hat, wegen der Äquivalenz zweier Elektronen auszuschließen ist. Wir haben damit gezeigt, daß nur die Lösung (53) mit unsymmetrischer Elektroneneigenfunktion übrig bleibt, während alle anderen Lösungen äquivalente Zustände enthalten. Da auch die zugehörige Eigenfunktion der Elektronenmagnete unsymmetrisch und daher $s = {}^1/_2$ sein muß, so haben wir es mit einem *Dublettsystem* zu tun.

II. Äußere Bahnen

§ 5. Das Additionstheorem der Kugelfunktionen

Ehe wir dazu übergehen, die Quantenmechanik auf äußere Bahnen und Terme mit $l \neq 0$ anzuwenden, deren Eigenfunktionen nicht wie die der S-Terme von r allein, sondern auch von ϑ und φ abhängen, wollen wir einen mathematischen Satz betrachten, der uns im folgenden von Nutzen sein wird, nämlich das Additionstheorem der Kugelfunktionen. Die in der mathematischen Literatur[1]) gegebenen Darstellungen desselben sind ziemlich unbefriedigend, es möge daher hier eine Ableitung Platz finden, die ich einer Vorlesung von Herrn Professor Sommerfeld verdanke.

Als Ausgangspunkt wählen wir die Schwingungsgleichung

$$\Delta u + k^2 u = 0 \tag{62}$$

in einem kugelsymmetrischen Gebiet mit homogenen Randbedingungen. (Z. B. ein Helmholtzscher Kugelresonator.)

Die zugehörigen Eigenfunktionen lassen sich dann bekanntlich so darstellen:

$$u_{nlm} = \mathfrak{X}_n(r) \cdot \mathfrak{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi), \tag{63}$$

1) Math. Enzykl. II. 1, 2. S. 713. (Leipzig 1904—16); E. Heine, Handbuch der Kugelfunktionen, 2 Bde. (Berlin 1878 u. 81).

wo

$$\mathfrak{Y}_{lm} = P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \quad \text{und} \quad -l \leqq m \leqq +l. \tag{64}$$

Wir betrachten nun die zu (62) gehörige *Greensche Funktion* $G(O, P)$, die von den Koordinaten zweier Punkte $P(r, \vartheta, \varphi)$ und $O(r', \vartheta', \varphi')$ abhängt. Es ist bekanntlich

$$G(O, P) = \sum_{n,l,m} \frac{u_{nlm}(O)\,\tilde{u}_{nlm}(P)}{k^2 - k_{nl}^2}. \tag{65}$$

Da der Eigenwert k_{nl} von dem Index m nicht abhängt, können wir statt dessen schreiben:

$$G(O,P) = \sum_{n,l} \frac{\mathfrak{X}_{nl}(r)\,\mathfrak{X}_{nl}(r')}{k^2 - k_{nl}^2} \sum_m \mathfrak{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi)\, \tilde{\mathfrak{Y}}_{lm}(\vartheta', \varphi'). \tag{66}$$

Dabei betrachten wir *sämtliche* Funktionen (auch $P_l^m \ldots$) bis auf Widerruf als *normiert*.

Unsere Greensche Funktion G können wir aber auch anders darstellen. Legen wir nämlich den „Nordpol" unseres Koordinatensystems in O, so ist die Poldistanz von P gegeben durch

$$\cos\Theta = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi') \tag{67}$$

und die Greensche Funktion lautet, da in der 2. Summe alle Glieder mit $|m| > 0$ verschwinden:

$$G(O, P) = \sum_{n,l} \frac{\mathfrak{X}_{nl}(r)\,\mathfrak{X}_{nl}(r')}{k^2 - k_{nl}^2} \cdot \mathfrak{Y}_{l,0}(\Theta)\, \tilde{\mathfrak{Y}}_{l,0}(1). \tag{68}$$

Gleichsetzung von (66) und (68) liefert nun mit Berücksichtigung von (64) das gesuchte *Additionstheorem*:

$$\sum_{-l}^{+l}{}^{(m)} P_l^m(\cos\vartheta) P_l^m(\cos\vartheta') e^{im(\varphi-\varphi')} = \frac{1}{2\pi} P_l(\cos\Theta) P_l(1) \tag{69}$$

wobei *sämtliche* Funktionen als *normiert* zu betrachten sind. Geht man nun zu den unnormierten Funktionen über und ersetzt man die negativen Indizes mit Rücksicht auf $P_l^m = P_l^{-m}$ durch die positiven, so erhält man die in der Literatur gewöhnlich angegebene Form:

$$\begin{cases} P_l(\cos\Theta) = P_l(\cos\vartheta)\, P_l(\cos\vartheta') \\ \quad + \sum_{m=1}^{l} 2 \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_l^m(\cos\vartheta') \cos m(\varphi - \varphi'). \end{cases} \tag{70}$$

§ 6. Der Paulische Quadrupolsummensatz

Gerade so wie wir der Betrachtung der Tauchbahnen zur Orientierung einige Bemerkungen über das Potential des ψ-Feldes vorangestellt haben, so wollen wir hier zunächst den Einfluß einer im Abstand R vom Kern festgehaltenen fremden Punktladung E auf das Atom untersuchen (wobei wir uns E beliebig klein denken — Probekörper). Diese Ladung möge dabei so weit vom Kern entfernt sein, daß wir den außerhalb der Punktladung befindlichen Teil der ja rasch abnehmenden „Raumladung der Innenelektronen" vernachlässigen können. Die Wechselwirkungsenergie zwischen E und einem Innenelektron mit der Eigenfunktion $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ ist in 1. Näherung

$$H_1 = \int \frac{eE\psi^2 \cdot r^2 dr \cdot \sin\vartheta d\vartheta d\varphi}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\vartheta}}. \tag{71}$$

Die Wurzel kann man unter den oben gemachten Voraussetzungen nach $1/R$ entwickeln und erhält in bekannter Weise als Koeffizienten die Legendreschen Polynome P_n. Es ist:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\vartheta}} &= \sum_0^\infty P_k(\cos\vartheta) \frac{r^k}{R^{k+1}} \\ &= \frac{1}{R} + \frac{r\cos\vartheta}{R^2} + \frac{r^2}{R^3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right) + \dots \end{aligned} \right. \tag{72}$$

Betrachten wir zunächst den Fall, daß ψ von ϑ und φ nicht abhängt, also S-Terme. Setzt man (72) in (71) ein, so wird

$$H_1 = \frac{eE}{R}, \tag{73}$$

alle anderen Glieder verschwinden wegen

$$\int P_k(\cos\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta = 0. \quad (k \neq 0). \tag{74}$$

Wie man sieht, hat ein S-Zustand keine konstanten (d. h. von der Wirkung unseres Probekörpers E unabhängige, dem Atomzustand eigentümliche) Dipol-, Quadrupol-, Oktopolmomente. Genau dasselbe kann man leicht für abgeschlossene Schalen[1]) beweisen. Wir machen dabei die Annahme, daß sich die

1) Als abgeschlossen betrachten wir dabei eine Schale, in der sämtliche bei festgehaltenem l möglichen Quantenzahlen m realisert sind. Die L_{21}-Schale z. B. ist also im Sinne unserer Definition *nicht* als „abgeschlossen" zu betrachten.

Eigenfunktionen des einzelnen Elektrons der Schale so verhalten, wie es der früheren Vorstellung einer Bahn in einem *zentralsymmetrischen* Feld entspricht, also unter dem Einfluß eines Potentials stehen, das eine reine Funktion von r ist und der Störung durch die anderen Elektronen möglichst weitgehend Rechnung trägt. Der von ϑ und φ abhängige Teil der Eigenfunktion des Elektrons ist dann wieder eine Kugelfunktion.

Zum Beweis unseres Multipolsummensatzes müssen wir H_1 (71) über alle bei *festgehaltenem* l möglichen Quantenzahlen m summieren. Jedes Glied von (72) liefert wegen $|m| \leqq l$ eine Summe von $2l+1$ Integralen. Deren von ϑ abhängiger Teil lautet, wenn man sich die P_l^m normiert denkt und den betreffenden Beitrag zu H_1 mit $H_{1,k}$ bezeichnet:

$$(75) \qquad H_{1,k} = \text{const.} \sum_{-l}^{+l} {}_m \int [P_l^m(\cos\vartheta)]^2 P_k(\cos\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta .$$

Nach Vertauschung von Summation und Integration kann man die

$$\sum_{-l}^{+l} {}_m [P_l^m(\cos\vartheta)]^2 ,$$

nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen (69) umformen, indem man dort $\vartheta = \vartheta'$ und $\varphi - \varphi' = 0$ setzt; dann wird die vorstehende Summe gleich $[P_l(1)]^2 = \text{const.}$ Die $H_{1,k}$ verschwinden also wegen (74) für $k > 0$ und es bleibt wieder nur das Glied (73) übrig.[1]) S-Bahnen und abgeschlossene Schalen haben also *kein konstantes Quadrupol-Oktopol-.... Moment* im Gegensatz zu den früheren zentral-symmetrischen Bahnen (die natürlich kein Dipolmoment hatten). Dies hat W. Pauli[2]) schon früher auf den eben bewiesenen Summensatz zurückgeführt, dessen Gültigkeit ja korrespondenzmäßig zu erwarten

1) Daß abgeschlossene Schalen keine konstanten Multipolpotentiale haben, besagt u. a., daß die bisherige Erklärung der Gitterkräfte nicht aufrechtzuhalten ist. Berechnet man in der Quantenmechanik das Potential eines negativen Ions, so hat dieses ein *Minimum* ohne Hinzunahme hypothetischer Abstoßungskräfte. An Hand von Beispielen (z. B. H^+F^-) überzeugt man sich, daß dieses Minimum den richtigen Abstand vom Kern hat. (Eine genauere Ausführung soll später gegeben werden.)

2) W. Pauli, Handbuch der Physik Bd. 23. S. 248 ff. (Berlin 1926).

war, da bei kontinuierlicher Mittelung einer Bahn über alle möglichen Stellungen die Quadrupolmomente sich natürlich aufheben. Verfasser hat dasselbe Ergebnis aus den Spektren von He und ähnlichen Atomen abgelesen.[1])

§ 7. Zur Dispersionstheorie

Während wir im vorigen Paragraphen die äußere Ladung E als Probekörper behandelt, d. h. ihre Rückwirkung auf die Konstitution des inneren Elektronensystems vernachlässigt haben, kommt es im folgenden gerade auf die *Rückwirkung* der (nunmehr als endlich vorausgesetzten) Ladung E auf den Atomrumpf an. Wir gehen dadurch zur 2. Näherung über. Dabei beschränken wir uns jedoch in (72) auf das größte Störungsglied $eE \cdot r \cos \vartheta / R^2$, welches das Potential des betrachteten inneren Elektrons in dem (praktisch homogenen) elektrischen Feld E/R^2 der äußeren Punktladung E darstellt. Wir haben also die Polarisation des Atomrumpfes durch ein äußeres Feld zu untersuchen, wollen jedoch hier gleich den allgemeineren Fall betrachten, daß das Atom von einem zeitlich periodischen Feld, d. h. von einer Lichtwelle $E \cos 2\pi\nu t$ polarisiert wird. Für die Frequenz $\nu = 0$ erhalten wir das ursprünglich angenommene konstante Feld. Nach Born, Heisenberg und Jordan[2]) ergibt sich für die Größe q des induzierten Dipols

$$(76)\quad q = -E \cos 2\pi\nu t \cdot \frac{e}{2\pi i \cdot mh} \sum_k \frac{q_0(nk)\, p_0(kn) - p_0(nk) q_0(kn)}{\nu_0^2(nk) - \nu^2}.$$

Dabei sind $q_0(nk)$ die Matrizenelemente der in Richtung von E gerechneten Koordinate, $p_0(nk)$ die des entsprechenden Impulses. Sind nun, wie das bei Atomen mit einem Außenelektron meist der Fall ist, die Frequenzen $\nu_0(nk)$ einander sehr benachbart, so kann man sie näherungsweise auf einen Wert $\overline{\nu_0}$ zusammenschieben und den Nenner $\frac{1}{\overline{\nu_0}^2(nk) - \nu^2}$ vor das Summenzeichen ziehen. Die Anwendung der Heisenbergschen Quantenbedingung ergibt dann:

---

1) A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. 36. S. 92. 1926.

2) M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Ztschr. f. Phys. 34. S. 858. 1925; zum folgenden vgl. auch: F. London, Ztschr. f. Phys. 39. S. 322. 1926.

$$(77) \qquad q = -E \cos 2\pi\nu t \cdot \frac{e}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\overline{\nu_0^2} - \nu^2} .$$

Dies ist genau die Drudesche Dispersionsformel. Unsere Ableitung setzt natürlich voraus, daß ν^2 von $\overline{\nu_0^2}$ hinreichend verschieden ist (Röntgengebiet oder Ultrarot). Betrachtet man ein Atom mit p Außenelektronen, so zeigt man leicht, daß in (77) einfach in erster Näherung ein Faktor p hinzuzufügen ist. Dieses Ergebnis scheint zunächst der Erfahrung völlig zu widersprechen. Die „Zahl der Dispersionselektronen" wurde bei mehrelektronischen Atomen bzw. Molekülen stets etwa 20 Proz. kleiner gefunden[1]) als die Anzahl der locker ge-

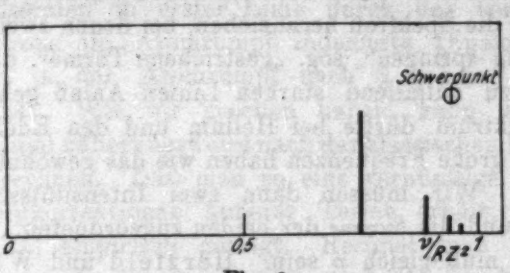


Fig. 3

bundenen Elektronen. (Die festgebundenen geben wegen der Kleinheit von $1/\overline{\nu_0^2}$ keinen merklichen Beitrag.) Ferner: während theoretisch $\overline{\nu_0^2}$ als Mittelwert berechnet wird, liegt erfahrungsgemäß die resultierende Eigenfrequenz bei sämtlichen Edelgasen, wie Herzfeld und Wolf[2]) bemerkten, jenseits der Seriengrenze. Die genannten Verf. schreiben dieses Verhalten dem sich der Seriengrenze anschließenden kontinuierlichen Spektrum zu. Hiergegen ist folgendes geltend zu machen: Man kann den Brechungsexponenten von atomarem H ohne weiteres den von Wentzel[3]) und Waller[4]) für den quadratischen Starkeffekt berechneten Formeln entnehmen und daraus durch Vergleich mit (77) $\overline{\nu_0^2}$ bestimmen. Fig. 3 zeigt die Lage

1) H. Schüler u. K. L. Wolf, Ztschr. f. Phys. **34**. S. 348. 1925 finden z. B. für H_2 . . . $\Sigma p = 0{,}84 + 0{,}69 = 1{,}52$.

2) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**. S. 71 u. 567. 1925.

3) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 518. 1926.

4) I. Waller, Ztschr. f. Phys. **38**. S. 635. 1926.

der resultierenden Frequenz $\sqrt{\overline{\nu_0^2}}$ innerhalb der Lymanserie. (Die Strichlängen geben die nach Pauli[1]) berechneten Linienintensitäten.)

Wie man sieht, liegt der Schwerpunkt diesseits der Lymangrenze und wird nicht durch das kontinuierliche Spektrum über dieselbe hinaus verlagert (obwohl der Einfluß dieses Spektrums auf die Lage des Schwerpunkts auch in Fig. 3 unverkennbar ist). Der Übertragung unserer Überlegungen auf die Edelgase stehen wohl keine Bedenken entgegen.

Um die tatsächliche Lage von $\overline{\nu_0^2}$ bei letzteren zu erklären, muß man vielmehr, wie schon Pauli[2]) beiläufig bemerkt hat, die Spektren heranziehen, bei denen zwei Elektronen „gleichzeitig springen", sog. „gestrichene Terme", die bei vielen Spektren zu auffallend starken Linien Anlaß geben. Dieses zweite Spektrum dürfte bei Helium und den Edelgasen etwa doppelt so große Frequenzen haben wie das gewöhnliche Bogenspektrum. Wir müssen dann zwei Intensitätsschwerpunkte einführen und die *Summe* der beiden zugeordneten „Elektronenzahlen" p_i muß gleich p sein. Herzfeld und Wolf[3]) finden empirisch folgende Darstellungsmöglichkeiten der Dispersion von *Helium* (Resonanzlinie $1S - 2P = 584{,}4$ Å; die erste Zeile bezieht sich auf die Darstellung durch *einen* Intensitätsschwerpunkt die zweite und dritte Zeile auf die Darstellung durch zwei Schwerpunkte, von denen der eine in die Resonanzlinie gelegt wird):

Tabelle 6

1. Schwerpunkt	2. Schwerpunkt	Σp_i
484,0 Å	—	1,11
584,4 Å	480,4 Å	1,22
584,4 Å	249,4 Å	2,32

Wie man sieht, würde $\Sigma p_i = 2$, wenn man dem zweiten Schwerpunkt etwa die doppelte Frequenz des ersten zuschreibt, wie es unsere Auffassung verlangt, und gleichzeitig das Gewicht dieses zweiten Schwerpunkts größer als das des ersten

1) Die betreffende Formel ist angegeben bei E. Schrödinger, III.
2) W. Pauli, „Handbuch" S. 87.
3) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 76. S. 567. 1925.

macht, was freilich befremden muß. Ganz allgemein läßt sich im Einklang mit Tab. 6 und den Beobachtungen bei H_2 (s. u.), N_2, O_2 u. a. zeigen, daß beim Zusammenschieben entfernterer Frequenzen die „Zahl der Dispersionselektronen" abnimmt.

Nach diesem Exkurs in das Gebiet der Dispersionstheorie kehren wir nun zu unserem Problem zurück, zur Berechnung äußerer Bahnen.

§ 8. Äußere Bahnen der Erdalkalien und Alkalien

Könnte man das äußere Elektron einfach als umlaufende Punktladung betrachten, so wären die Abweichungen von den Wasserstofftermen in erster Linie durch das vom Feld des Leuchtelektrons im Atomrumpf induzierte Dipolmoment bestimmt, da ja der Atomrumpf nach § 6 keine konstanten Momente hat. Wie wir gesehen haben, kann man den induzierten Dipol näherungsweise nach der klassischen Dispersionstheorie berechnen. Daß man so eine vernünftige Darstellung der Rydbergkorrektionen äußerer Terme erhält, hat früher Verf. (a. a. O.) empirisch gezeigt. Rechnet man streng nach der Quantenmechanik, so kommt nach Heisenberg (B) zu dem Dispersionsglied wegen der jetzt unendlichen Ausdehnung des Innenelektrons ein kleines Eindringungsglied und ein „Austauschglied" hinzu, das bei den Erdalkalien (s. u.) den Abstand Singulett–Triplettsystem festlegt. Wir berechnen zunächst für die Erdalkalien die *Mitte* zwischen Singuletts und Tripletts, vernachlässigen dabei aber das nach Heisenberg jedenfalls sehr kleine Eindringungsglied. Das Austauschglied hebt sich nach Gl. (16) bei der Mittelbildung heraus; wir werden es in § 9 für einige Spektren gesondert berechnen. Da $-e/R^2$ die Feldstärke des äußeren Elektrons in der Gegend des Kernes ist, wird der induzierte Dipol $\sim 1/R^2$ und seine Rückwirkung auf das äußere Elektron kann durch ein Störungspotential

$$-\frac{\alpha e^2}{2R^4} \tag{78}$$

beschrieben werden.

Dabei ist die Polarisierbarkeit α des Atomrumpfes (induzierter Dipol/Feldstärke) wegen (77), wenn wir die Frequenzen der äußeren Elektronen gegen die der inneren vernachlässigen, gegeben durch

$$\alpha = \frac{e^2}{(2\pi c)^2 \cdot m \overline{\nu_0}^2} \cdot \tag{79}$$

Der Intensitätsschwerpunkt $\overline{\nu_0}$ (in cm^{-1} zu messen!) liegt nach den bei Wasserstoff gemachten Erfahrungen (Fig. 3) etwas oberhalb der Resonanzlinie des Funkenspektrums. Die Störungsfunktion (78) ergibt in der Termgröße

$$W = -\frac{R h Z_a^2}{(n-\delta)^2} \tag{80}$$

(Z_a = effektive Kernladung außerhalb des Atomrumpfes) nach I. Waller (a. a. O.) einen Quantendefekt der Größe:

$$\delta = \frac{3 Z_a^2 \cdot \alpha}{4 a^3} \cdot \frac{1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}}{(l-\frac{1}{2})\, l (l+\frac{1}{2})(l+1)(l+\frac{3}{2})} \cdot \tag{81}$$

Setzt man (79) in (81) ein, so erhält man

$$\delta = 3 R^2 \cdot \frac{Z_a^2}{\overline{\nu_0}^2} \cdot \frac{1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}}{(l-\frac{1}{2})\, l (l+\frac{1}{2})(l+1)(l+\frac{3}{2})} \cdot \tag{82}$$

Die Ergebnisse unterscheiden sich von den früher vom Verf. erhaltenen nicht wesentlich. Hier mögen daher nur in Tab. 7 die δ-Werte für Zn, Cd und Hg folgen:

Tabelle 7

	3 D-Term			4 D-Term			5 D-Term		
	berech.	beobachtet Sing.	Tripl.	berech.	beobachtet Sing.	Tripl.	berech.	beobachtet Sing.	Tripl.
Zn	0,10	0,13	0,09	0,11	0,16	0,09	0,12	0,18	0,09
Cd	0,10	0,13	0,10	0,11	0,15	0,09	0,12	0,17	0,09
Hg	0,13	0,08	0,07	0,15	0,07	0,06	0,16	0,07	0,06

	4 F-Term			5 F-Term		
	berechnet	beobachtet Sing.	Tripl.	berechnet	beobachtet Sing.	Tripl.
Zn	0,016	—	0,022	0,018	—	0,031
Cd	0,016	—	0,029	0,018	—	0,033
Hg	0,021	0,024	0,025	0,024	0,029	0,026

	5 G-Term		6 G-Term	
	berechnet	beob. Triplett	berechnet	beob. Triplett
Hg	0,0056	0,0044	0,0063	0,006

Für die Berechnung derselben haben wir, notgedrungen etwas willkürlich, folgende Werte von $\overline{\nu_0}$ benutzt, die etwa gleich $^5/_4$ der Frequenz der Resonanzlinie gewählt sind:

Tabelle 8

	Zn	Cd	Hg
Resonanzlinie	48900	45400	40000
$\overline{\nu_0}$ (cm^{-1})	60000	59000	52000

§ 9. Berechnung des Abstandes Singulett-Triplettsystem bei den Erdalkalien

Nachdem wir die mittlere Termgröße

$$^1/_2\,(\text{Singulett} + \text{Triplett})$$

betrachtet haben, wollen wir jetzt für die Erdalkalien den Abstand Singulett–Triplettsystem berechnen. Da dieses Problem für die höheren Erdalkalien exakt kaum lösbar sein dürfte, benützen wir das folgende, etwas schematisierte Modell[1]): Eine n_1-Bahn, die unter der effektiven Kernladung Z_i durchlaufen wird, steht in Wechselwirkung mit einer beliebigen anderen Bahn, die unter der effektiven Kernladung Z_a durchlaufen wird. Damit die Rechnung nicht gar zu unübersichtlich wird, nehmen wir für letztere (nicht für die n_1-Bahn) an, daß ihre Hauptquantenzahl $= k = l + 1$ ist, d. h. wir beschränken uns auf die erste Linie der betreffenden Serie. Der gesuchte Abstand ist nach (16) gleich der doppelten Größe des „Austauschgliedes". Dieses ist, wenn wir die Bezeichnungen von (4a), (5) und (67) beibehalten:

$$(83)\quad \begin{cases} H_{12} = e^2 \int X_{l+1,l}(r)\, X_{n,0}(r) \cdot X_{l+1,l}(r')\, X_{n,0}(r') \\ \quad \cdot \dfrac{Y_{lm}(\vartheta)\, Y_{00}(\vartheta) \cdot Y_{lm}(\vartheta')\, Y_{00}(\vartheta') \cdot Z_m(\varphi)\, Z_0(\varphi)\, \overline{Z}_m(\varphi')\, Z_0(\varphi')}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\Theta}} \\ \quad \cdot r^2 r'^2 \sin\vartheta \sin\vartheta' \cdot dr\, dr'\, d\vartheta\, d\vartheta'\, d\varphi\, d\varphi'. \end{cases}$$

Die Integrale über die Polarkoordinaten kann man folgendermaßen auswerten: Für $r > r'$ ist nach (72):

1) Vgl. zum Folgenden W. Heisenberg, B.

$$(84)\quad \left\{ \frac{1}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\Theta}} = \sum_{k=0}^{\infty} P_k(\cos\Theta) \cdot \frac{r'^k}{r^{k+1}} \right.$$

für $r < r'$ sind einfach r und r' zu vertauschen. Die $P_k(\cos\Theta)$ können wir nun nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen (69) in eine Summe von zugeordneten Kugelfunktionen verwandeln und dann die Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen anwenden. Es ist nach (69)

$$(85)\quad P_k(\cos\Theta) = 2\pi \frac{1}{2k+1} \sum_{i=-k}^{i=+k} Y_{ki}(\cos\vartheta)\, Y_{ki}(\cos\vartheta')\, Z_i(\varphi)\, \tilde{Z}_i(\varphi').$$

Berücksichtigt man noch, daß nach (5)

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad Z_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

ist so liefert nur das Glied $i = m$, $k = l$ der Summe (85) einen Beitrag zu dem Integral (83) und dessen von ϑ und φ abhängiger Teil gibt integriert:

$$(86)\quad \left\{ \text{und} \right. \begin{array}{ll} \dfrac{1}{2l+1} \cdot \dfrac{r'^l}{r^{l+1}} & \text{für } r > r' \\ \dfrac{1}{2l+1} \cdot \dfrac{r^l}{r'^{l+1}} & \text{für } r < r', \end{array}$$

wie schon Heisenberg (a. a. O.) angegeben hat.

Der von r bzw. r' abhängige Teil unserer Eigenfunktionen ist nach (5)

$$(87)\quad \begin{cases} X_{l+1,l} = \sqrt{\left(\dfrac{2Z_a}{(l+1)a}\right)^3 \dfrac{1}{(2l+2)!}} \cdot e^{-\frac{Z_a}{(l+1)a} \cdot r} \left(\dfrac{2Z_a}{(l+1)\cdot a} r\right)^l \\ X_{n,0} = \sqrt{\left(\dfrac{2Z_l}{na}\right)^3 \dfrac{1}{2n^2}}\, e^{-\xi} \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n}{n-1-s} \dfrac{(-2\xi)^s}{s!}, \end{cases}$$

wo $\xi = \dfrac{Z_l}{na} \cdot r$.

Das Integral (83) nimmt jetzt, wenn man noch

$$(88)\quad \frac{n Z_a}{(l+1) Z_l} = \varepsilon \quad \text{und} \quad (1+\varepsilon)\xi = u$$

setzt, die Form an:

$$
(89)\quad \left\{\begin{aligned}
&H_{12} = Rh\,Z_i \frac{8s^{2l+3}\cdot 2^{2l+3}}{(1+s)^{2l+5}\cdot n^3(2l+1)(2l+2)!} \\
&\qquad \int_{u=0}^{\infty} e^{-u} \sum_{s'=0}^{n-1} \binom{n}{n-1-s'} \frac{\left(-\frac{2}{1+s}\right)^{s'}}{s'!} \cdot u^{l+2+s'} \{\!\{\}\!\}\, du \\
&\text{wo}\quad \{\!\{\}\!\} = \frac{1}{u^{l+1}} \int_{u'=0}^{u'=u} e^{-u'} \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n}{n-1-s} \frac{\left(-\frac{2}{1+s}\right)^{s}}{s!} u'^{2l+2+s}\, du' \\
&\qquad + u^l \int_{u'=u}^{\infty} e^{-u'} \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n}{n-1-s} \frac{\left(-\frac{2}{1+s}\right)^{s}}{s!} u'^{1+s}\, du' .
\end{aligned}\right.
$$

Die geschweifte Klammer kann man mit Hilfe von (28) ausrechnen. Setzt man noch

$$
(90)\qquad A_s = \binom{n}{n-1-s} \frac{\left(-\frac{2}{1+s}\right)^{s}}{s!},
$$

so erhält man:

$$
(91)\quad \left\{\begin{aligned}
&H_{12} = Rh\,Z_i \frac{8s^{2l+3}\cdot 2^{2l+3}}{(1+s)^{2l+5}\cdot n^3(2l+1)(2l+2)!} \cdot \sum_{s'=0}^{n-1}\sum_{s=0}^{n-1} A_{s'} A_s \\
&\quad \cdot \left\{ -\sum_{\beta=0}^{2l+2+s} \frac{(2l+2+s)!\,(\beta+s'+1)!}{\beta!\, 2^{\beta+s'+2}} \right. \\
&\qquad \left. + \sum_{\gamma=0}^{1+s} \frac{(1+s)!\,(\gamma+2l+s'+2)!}{\gamma!\, 2^{\gamma+2l+s'+3}} + (2l+2+s)!\,(1+s')! \right\}
\end{aligned}\right.
$$

Die Summationen nach β und γ kann man für kleine n mit Hilfe der folgenden Formeln explizit ausführen:

$$
(92)\qquad \sum_{0}^{n} \frac{n}{2^n} = 2\left(1 - \frac{n+2}{2^{n+1}}\right)
$$

und

$$
(93)\qquad \sum_{0}^{n} \frac{n(n-1)}{2^n} = 4\left(1 - \frac{n^2+3n+4}{2^{n+2}}\right).
$$

Für $n = 1$ führt unsere Formel (91) natürlich ohne weiteres auf Heisenbergs Gleichung (21) (a. a. O.) für die Aufspaltung bei He zurück. Im folgenden wollen wir den Fall $n = 2$ näher betrachten, also die Atome vom Be-Typus.

Nach (90) ist hier

$$A_0 = 2 \quad \text{und} \quad A_1 = -\frac{2}{1+s}. \tag{94}$$

Die Auswertung der Gleichung (91) ergibt nach längerer Rechnung:

$$\begin{cases} H_{12} = Rh Z_i \dfrac{2s^{2l+3}}{(1+s)^{2l+5}(2l+1)} \\ \quad \left\{2(2l+5) - \dfrac{1}{1+s}(8l^2+40l+50)\right. \\ \quad \left. + \dfrac{2l+3}{(1+s)^2}(2l^2+13l+22)\right\}. \end{cases} \tag{95}$$

Wir haben bis jetzt die Wahl der effektiven Kernladungen Z_i und Z_a noch offen gelassen. Für die numerischen Rechnungen setzen wir $Z_i = Z_a + 1$ und $Z_a = 1, 2, 3 \ldots$ für die Reihe der Spektren Be I, B II, C III, was vom Richtigen nicht weit entfernt sein dürfte. In der folgenden Tabelle vergleichen wir die berechneten $(2H_{12}/hc)$ mit den beobachteten[1]) Abständen Singulett-Triplettsystem.

Tabelle 9

		Be I	B II	C III
$2^3P - 2^1P$	ber.	16 500	35 300	50 900
	beob. . . .	—	44 420	58 830
$3^3D - 3^1D$	ber.	705	3 090	6 020
	beob. . . .	—	3 644	—

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend.

III.

§ 10. Starkeffekt der Serienspektren

Wenn wir jetzt dazu übergehen, die Beeinflussung der wasserstoff-unähnlichen Linienspektren durch elektrische Felder zu untersuchen, so wollen wir uns der Einfachheit halber auf den Fall beschränken, daß die durch das Feld bewirkte Verschiebung $\Delta\nu$ der Terme *klein* ist gegenüber dem Abstand des betreffenden Terms von seinen Nachbartermen. Außerdem nehmen wir an (niedere Atomgewichte oder hohe Azimutalquanten!), daß die Dublett-, Triplett- ... *Aufspaltungen* gegen $\Delta\nu$ *vernachlässigt* werden können. Bezeichnen wir die Feld-

1) J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. 26. S. 310. 1925.

stärke mit F und die Koordinate in der Feldrichtung mit z, so ist die Störungsfunktion:

$$H = eFz. \tag{96}$$

Die Störungsenergie 1. Ordnung verschwindet, da das ungestörte Atom symmetrisch zur Ebene $z = 0$ ist. Die Störungsenergie 2. Ordnung des Zustandes mit den Quantenzahlen $k = \{n, l, m\}$ ist nach Born, Heisenberg und Jordan (a. a. O.):

$$W_2 = -\sum_{k'}' \frac{H(k\,k')\,H(k'\,k)}{W_{k'} - W_k} \qquad (k \neq k') \tag{97}$$

Dabei ist W_k bzw. $W_{k'}$ die Energie der Zustände

$$\begin{cases} k = \{n, l, m\} \\ \text{bzw.} \quad k' = \{n'\,l'\,m'\}. \end{cases} \tag{98}$$

Die Matrizenelemente im Zähler sind in bekannter Weise bestimmt durch

$$H(k\,k') = H(k'\,k) = \int H \psi_k \psi_{k'}\, d\mathfrak{S}. \tag{99}$$

Wenn wir in W_2 Glieder von der Größenordnung (Term–Wasserstoffterm): Wasserstoffterm vernachlässigen, können dabei die Eigenfunktionen (5) benützt werden. Diese Matrizenelemente, die zugleich für die parallel zum Feld polarisierte Strahlung des Atoms maßgebend sind, sind nur dann von Null verschieden, wenn

$$l - l' = \pm 1; \quad m - m' = 0$$

ist. Unter den übrigbleibenden Gliedern der Summe (97) sind wiederum diejenigen mit

$$n - n' = 0$$

ausschlaggebend, da dann der Nenner in (97) sehr klein wird.

Die so übrigbleibenden Matrizenelemente hat (Schrödinger [III, (72)] zu anderen Zwecken im wesentlichen schon ausgerechnet. Unter Benützung seines Resultates erhalten wir:

$$\begin{cases} W_2(n, l, m) = -\dfrac{9\,e^2 a^2 F^2}{4} \\ \cdot n^2 \left[\dfrac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1} \Big/ W_{l-1} - W_l \right] + \dfrac{\left(n^2 - (l+1)^2\right)\left((l+1)^2 - m^2\right)}{4(l+1)^2 - 1} \Big/ W_{l+1} - W_l \end{cases} \tag{100}$$

Rechnen wir noch die Feldstärke in Kilovolt $\left(F = \dfrac{E(KV)}{0{,}3}\right)$ und statt Energiedifferenzen Termdifferenzen, so ergibt sich für die Änderung des Termes $\Delta\nu = -\dfrac{W_2}{hc}$:

$$(101)\quad \begin{cases} \Delta\nu = -\dfrac{9\,e^2 a^2}{4h^2 c^2 \cdot 0{,}3^2} \\ \cdot n^2 \left[\dfrac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1} \Big/ \nu_{l-1} - \nu_l - \dfrac{\big(n^2 - (l+1)^2\big)\big((l+1)^2 - m^2\big)}{4(l+1)^2 - 1} \Big/ \nu_l - \nu_{l+1} \right] \cdot E^2 . \end{cases}$$

Der Zahlenwert der vorn stehenden Konstante ist 0,00413. Für große Quantenzahlen geht unsere Formel natürlich in die von Becker[1]) angegebene über. Während man aber in der früheren Theorie immer noch besondere, mehr oder weniger willkürliche Annahmen über die Art des Zusatzfeldes machen mußte, das die Abweichungen der beobachteten von den Wasserstofftermen hervorruft, gehen in die „quantenmechanische" Formel (101) nur beobachtbare Termdifferenzen ein. Außerdem ist die Anzahl der Niveaus ($m = -1, \ldots, 0, \ldots; +1$), in die ein Term der Azimutalquantenzahl $l+1$ aufspaltet, jetzt $2l+1$ und nicht wie früher $2k+1 = 2l+3$, so daß auch hier, wie beim linearen Starkeffekt, besondere Zusatzverbote (Bohr) überflüssig werden.

Da nach (101) $\Delta\nu$ mit n sehr rasch anwächst, brauchen wir beim Vergleich mit den Beobachtungen nur die Aufspaltung bzw. Verschiebung des Laufterms (Anfangsterms) zu berechnen, während der feste Term der Serie (Endterm) praktisch nicht aufgespalten wird. Die Intensitäten der einzelnen Komponenten sind dann (gerade wegen unserer Vernachlässigung der Aufspaltung im Endterm) nach den Summenregeln unter sich gleich. Bezüglich der Polarisation gilt selbstverständlich auch hier die bekannte Regel:

$m = 0$ $\quad\parallel$ = Komponenten
$m = \pm 1$ $\quad\perp$ = Komponenten.

In der folgenden Tabelle vergleichen wir Theorie und Beobachtung für einige von Stark[2]) bei 28,5 Kilovolt gemessene Heliumlinien. Die beiden ersten Spalten geben Wellenlänge (Å) und Bezeichnung der Linien, dann folgen die Terme ν_{l+1}, ν_l, ν_{l-1}; die beiden letzten Spalten geben die beobachteten und berechneten Aufspaltungsbilder für 28,5 KV. Für die

1) R. Becker, Zeitschr. f. Phys. 92. S. 332. 1925; vgl. auch W. Thomas, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 586. 1925.

2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse (Leipzig 1914).

$\parallel$-Komponenten von λ 3613,6 liegen auch eingehendere Messungen von Foster[1]) vor. Bei den $2S$–nP-Kombinationen

$$S : m' = \quad 0$$
$$P : m = -1 \quad 0 \quad +1$$

gibt $m = 0$ eine $\parallel$-Komponente; die zusammenfallenden Linien $m = \pm 1$ eine $\perp$-Komponente. Beide haben, wie Theorie und Beobachtung übereinstimmend zeigen, gleiche Intensität. Bei den $2P$–nS-Kombinationen ist praktisch keine der Komponenten aufgespalten (der S-Term bleibt ja quantenmechanisch auch im elektrischen Feld einfach). Man erwartet also lediglich eine Verschiebung der unpolarisierten Linie, deren theoretischer Wert in der letzten Zeile der Tab. 10 eingetragen ist. Die geringen beobachteten Aufspaltungen sind wohl durch Beobachtungsfehler vorgetäuscht, denn wie der Vergleich mit Foster zeigt, sind die Starkschen Messungen nicht sehr genau.

Tabelle 10

Starkeffekt von *Par*heliumlinien bei 28,5 KV

λ (Å)	Kombination	ν_{i+1} ν_i ν_{i-1}	$\Delta\nu_{beob.}$		$\Delta\nu_{ber.}$	
			$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
3964,7	$2S$–$4P$	$4D = 6863{,}60$ $4P = 6817{,}21$ $4S = 7369{,}82$	− 2,5	− 2,0	− 4,2	− 2,8
3613,6	$2S$–$5P$	$5D = 4391{,}76$ $5P = 4367{,}45$ $5S = 4646{,}52$	−17,7 (Foster −19,0)	−14,0	−21,7	−14,5
4437,5	$2P$–$5S$	$5P = 4367{,}45$ $5S = 4646{,}52$	+ 4,1	+ 3,6	+2,4	
4169,0	$2P$–$6S$	$6P = 3035{,}05$ $6S = 3195{,}17$	+10,2	+ 9,2	+8,82	

Für $2S$–$5P$ ist in Fig. 4 $\Delta\nu$ als Funktion von E^2 aufgetragen. Für die $\parallel$-Komponente sind die Messungen von Foster benützt, für die $\perp$-Komponente obiger Wert nach Stark. Bemerkenswert ist noch an Tab. 10, daß das Vorzeichen der Verschiebung für die P-Terme umgekehrt ist wie für die

1) J. S. Foster, Phys. Rev. 23. S. 667. 1924 (Tab. 6).

S-Terme. Dies rührt daher, daß die Rydbergkorrektionen der P-Terme in unserem Falle (bei Parhelium) negatives Vorzeichen haben, was sehr selten ist. Im allgemeinen ist $\Delta\nu > 0$, die Linien werden also nach Rot verschoben.

Wie Fig. 4 zeigt, ist bei kleinen Feldstärken die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung vollständig. Bei großen Feldstärken jedoch zeigen die Messungen Fosters eine Abweichung vom Gang mit E^2. Dies hat folgenden Grund: Wenn die „elektrische" Verschiebung $\Delta\nu$ eines Termes vergleichbar wird mit dem feldfreien Abstand des Terms von seinen Nachbartermen mit $l' = l \pm 1$, so geht der quadratische

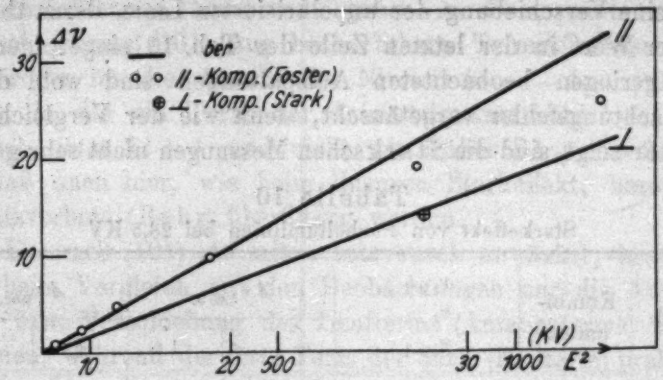


Fig. 4

Starkeffekt, den wir seither betrachtet haben, in den linearen über, wie ihn Wasserstoff schon bei kleinen Feldern zeigt.[1]) In unserem Fall ist die größte beobachtete Verschiebung der ||-Komponente, $-25{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei 34,4 KV bereits von der Größenordnung der „feldfreien" Trennung $5D-5P = 24{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$, d. h. bei dieser Feldstärke erfolgt schon der Übergang zum *linearen* Starkeffekt. Noch deutlicher wird dieses Verhalten durch die von Stark (a. a. O.) und seinen Schülern gemessenen diffusen Nebenserien von He und Li illustriert. Vom ersten Laufterm dieser Serie aus ist der Abstand zum nächsten Term ($3P$) ziemlich groß, die Linie $2P-3D$ zeigt daher quadratischen Starkeffekt; für die höheren Laufterme sind dagegen die Abstände von den Nachbartermen ($4F$, $5F$...) sehr klein, daher geht schon bei schwachen Feldern der quadratische Starkeffekt in den linearen über.

1) Zum Folgenden vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. 23. S. 141, 244 ff.

Als weiteres Beispiel betrachten wir in Tab. 11 den Starkeffekt der Li-Serien $2P$–nP und $2P$–nS, die Lüssem[1]) bei 80 KV gemessen hat. Bei $2P$–$6P$ liegt die benützte Spannung schon etwas über der Gültigkeitsgrenze von (101), da $6P-6D = 52{,}2\ \text{cm}^{-1}$ kleiner ist als die erreichte Linienverschiebung. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 11

λ (Å)	Kombination	ν_{i+1} / ν_i / ν_{i-1}	$\Delta\nu_{\text{beob.}}$ ∥ u. ⊥	$\Delta\nu_{\text{ber.}}$ $m=0$	$\Delta\nu_{\text{ber.}}$ $m=1$
4148	$2P$-$5P$	$5D = 4389{,}6$ $5P = 4473{,}6$ $5S = 5187{,}8$	+45,4	+36,6	+33,0
3922	$2P$-$6P$	$6D = 3047{,}0$ $6P = 3099{,}2$ $6S = 3500{,}4$	+104	+128	+117
4273	$2P$-$5S$	$5P = 4473{,}6$ $5S = 5187{,}8$	+ 6,6	+ 7,4	—
3986	$2P$-$6S$	$6P = 3099{,}2$ $6S = 3500{,}4$	+20,8	+27,7	—

Die hier vorgeführten Beispiele ließen sich natürlich beliebig vermehren, doch dürfte sich eine Diskussion des gesamten Beobachtungsmaterials erst lohnen, wenn man den Starkeffekt unter Berücksichtigung der Komplexstruktur und eventuell auch der Abweichungen der Eigenfunktionen von denen des Wasserstoffs berechnet hat, worauf wir hier nicht eingehen wollen.

Meinen verehrten Lehrern, Hrn. Geheimrat Prof. Sommerfeld und Hrn. Prof. Wentzel bin ich für ihr stetes Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. W. Heisenberg-Kopenhagen möchte ich für mancherlei wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

1) H. Lüssen, Ann. d. Phys. 49. S. 865. 1916.

(Eingegangen 22 Dezember 1926)

4. *Die anomale Dispersion einer Silikatlösung zwischen 50 und 60 cm Wellenlänge*; *von Ernst Frankenberger*

(Freiburger Dissertation)

(Hierzu Tafel VI)

1. Die Arbeiten, die bisher über die Absorption und den Brechungsexponenten des Wassers für elektrische Wellen von mehreren Dezimetern Länge von Colley[1]), Rukop[2]) und Weichmann[3]) gemacht worden sind, haben sehr voneinander abweichende Resultate ergeben. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, zunächst in einem kleinen Gebiet, in welchem Weichmann eine starke Bande anomaler Dispersion gefunden hat, nämlich zwischen 52 und 58 cm, endgültig Klarheit zu schaffen.

Versuchsanordnung

2. Für die Messungen wurde wie bei Weichmann ein Lechersches Drahtsystem benutzt. Obgleich die verwendete Apparatur der von Weichmann[4]) beschriebenen sehr ähnlich ist, so sind doch mehrere Verbesserungen angebracht, die es nötig machen, die Anordnung kurz zu beschreiben.

Die erste Verbesserung besteht in der Art der Aufstellung der Apparatur. Sie ist auf ein starkes Eichenbrett montiert. Dieses Brett wurde an drei 4 cm starken Schraubbolzen aus Eisen befestigt. So konnte erreicht werden, daß die Oberfläche des zu untersuchenden Wassers stets parallel zu den Brücken stand. Das Brett war stark paraffiniert, um zu vermeiden, daß es sich verzog. Die Fig. 1, Taf. VI zeigt den Aufbau der Apparatur. Oben und unten waren zwei starke Klötze aus Eichenholz, zwischen denen die Lecherschen Drähte ge-

1) R. Colley, Physik. Zeitschrift 10. S. 329. 1909.
2) H. Rukop, Ann. d. Phys. 42. S. 489. 1913.
3) R. Weichmann, Ann. d. Phys. 66. S. 501. 1921.
4) R. Weichmann, Ann. d. Phys. 66. S. 502ff. 1921.

spannt waren, auf das Grundbrett geschraubt. Man sieht in der Fig. 1, Taf. VI den oberen Klotz (Kl_1).

Es wurden Drähte aus Phosphorbronze verwendet, die aus millimeterstarkem Draht bis zu 0,6 mm Durchmesser ausgezogen waren. Dabei war sorgfältig darauf geachtet, daß der Querschnitt überall genau gleich und kreisrund war. Geringe Ungleichmäßigkeiten können zu großen Fehlern in der Wellenlängenbestimmung führen. Die Drähte müssen straff gespannt sein. An dem oberen Klotz war deshalb eine Spannvorrichtung (Sp) befestigt. Der Abstand der Drähte betrug 6 mm.

3. Zur Begrenzung der stehenden Schwingung dienten zwei runde, gut polierte Metallplatten von 8 cm Durchmesser. Die obere war aus Messing gedreht, die untere aus Phosphorbronze gegossen. Die Oberflächen waren abgedreht, plan geschliffen und poliert. Beide Brücken hatten radiale Bohrungen mit federnden Bolzen, die die Drähte an die Lochwandungen andrückten, um dauernd guten Kontakt zu erreichen. Der mitten auf dem Grundbrett sichtbare Klotz (Kl_3) trug die obere Brücke. Er war zwischen zwei Holzleisten verschiebbar und ließ sich an jeder Stelle am Grundbrett durch eine Schraube festmachen. Hatte man den Klotz an der gewünschten Stelle befestigt, so wurde mit einer empfindlichen Libelle die ebene Oberfläche der Brücke genau horizontal eingestellt. Die untere Brücke hing mit zwei Glasstäben an einer an dem Holzklotz (Kl_2) aufgeschraubten Schlittenverschiebung. Sie ist in der Fig. 1, Taf. VI im Glasgefäß sichtbar (B_2). Die Bewegung der Schlittenverschiebung und damit der unteren Brücke kann an einer Mikrometerschraube bequem auf 0,01 mm abgelesen werden. Die starken Zwingen, die die Glasstäbe an der Schlittenverschiebung und an der unteren Brücke festhielten, verhinderten ein seitliches Ausweichen und damit eine Verzerrung der Drähte. Weil die untere Brücke während der Messung in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht werden mußte, war sie aus demselben Material gegossen, aus dem die Drähte bestanden, um das Entstehen elektrischer Ströme zwischen Brücke und Drähten im Wasser zu verhindern.

Auf dem Grundbrett war weiter verschiebbar ein stabiler Holzrahmen zur Aufnahme des Glasgefäßes befestigt. Dieses war durch Absprengen des Bodens aus einer Flasche her-

gestellt worden. Ein Gummistopfen, der Durchbohrungen für die Drähte und ein Ablaßrohr besaß, verschloß die untere Öffnung. Das Gefäß war schon jahrelang zur Aufbewahrung von destilliertem Wasser benutzt worden, und man konnte Wasser ziemlich lange darin lassen, ohne daß seine Leitfähigkeit sich merklich vergrößerte. Der Rahmen trug einen Arm aus Hartgummi, durch den eine lange Ebonitschraube (*E*) führte. Diese Schraube trug beiderseitig eine feine Nickelspitze und diente zum Einstellen des Wasserspiegels in die Lage eines Strommaximums der stehenden Schwingung. Beim Verschieben der Brücke verdrängten die Glasstäbe, an denen sie befestigt war, bald mehr, bald weniger Wasser. Deshalb wurde ein Glasstab von passender Dicke an einem Faden aufgehängt, der über die Rolle (*R*) ging und an dem Schlitten (*Sch*) befestigt war. Indem dieser Stab sich in entgegengesetzter Richtung verschob, wurde die wechselnde Verdrängung der Glasstäbe kompensiert und die Lage der Oberfläche blieb konstant.

Als Indikator wurde ein Thermokreuz in Verbindung mit einem Dubois-Rubensschen vierspuligen Galvanometer verwandt.

Das Thermokreuz war vor der Oberfläche der oberen Brücke in etwa 1,5 mm Abstand befestigt. Es war aus einem Eisen- und einem Konstantandraht von 0,015 mm Dicke zusammengelötet und saß auf vier Messingsäulchen, von denen zwei in die Brücke eingeschlagen waren, während die beiden anderen isoliert durch die Brücke hindurchgeführt und mit dem Galvanometer verbunden waren. Gegen Luftzug schützte eine Papiertüte (*T*). Die Leitungen zum Galvanometer lagen in einem Metallrohr (*L*).

Das Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skalenteil bei 2 m Skalenabstand und einem inneren Widerstand von 80 Ω. Die Schwingungszeit betrug 6 Sek. Ich ließ den Oszillator jedesmal so lange gehen, bis der Umkehrpunkt des Ausschlags erreicht war, etwa 1,5 Sek.; dann wurde er abgestellt. Die Ausschläge waren der Stromstärke nicht genau proportional und wurden korrigiert. Das Galvanometer war, um es gegen magnetische Störungen möglichst unempfindlich zu machen, mit einem Eisenpanzer umgeben.

4. Zur Erzeugung der Schwingung wurde der bereits von Rukop und Weichmann benutzte Löschfunkenoszillator verwendet. Die Funkenstrecke wurde mit Leuchtgas beschickt. Es ist äußerst wichtig, daß das Gas sorgfältig getrocknet wird. Um von den Schwankungen des Druckes und der Zusammensetzung frei zu sein, entnahm ich es aus einem Gasometer, das vor jeder Messung frisch gefüllt wurde und dessen Inhalt für eine Meßreihe ausreichte. Die Funkenstrecke war mit der Hochspannungsspule eines kleinen Transformators (*Tf*) verbunden, der von einer Bosch-Hochfrequenzmaschine von 500 Per./sec gespeist wurde. Diese Maschine wurde von einem Gleichstrommotor getrieben, der ein Schwungrad von großem Trägheitsmoment hatte, so daß die Konstanz der Rotationsgeschwindigkeit gesichert war. Der Motor wurde von der Akkumulatorenbatterie des Instituts (220 Volt) gespeist. Zur Erregung diente eine Batterie von sehr konstanter Spannung. Sie wurde mit Hilfe eines Schieberwiderstandes und eines Amperemeters reguliert. Wenn man die Funkenstrecke möglichst günstig einstellte, ließ es sich bei genügender Sorgfalt erreichen, daß man über 60 Beobachtungen machen konnte, ohne daß die Energie sich merklich änderte.

In der Gestaltung des Erregers wich ich von der von Weichmann[1]) benutzten Form etwas ab. In seinem Schwingungskreis wird nämlich durch den Trompetenauszug das Dämpfungsdekrement erhöht. Deswegen nahm ich einfach einen geschlossenen Draht, der im Knotenpunkt, wo der Strom Null ist, verlötet war. Geringe Änderungen der Wellenlänge lassen sich bequem dadurch erreichen, daß man den Draht etwas verbiegt. Durch Zusammenbiegen im Knoten wird die Wellenlänge infolge Vergrößerung der Kapazität vergrößert, bei Auseinanderbiegen verkürzt. Der ganze Oszillator (*O*) war an einem Brett vor den Lecherschen Drähten mit einem Holzgestell befestigt, durch dessen Verschiebung die Kopplung zwischen dem Lechersystem und dem Löschfunkenoszillator beliebig variiert werden konnte. Die Kopplung zwischen dem Erreger und dem Schwingungskreis wurde mit einer Feinverstellschraube reguliert.

1) a. a. O. S. 413.

Ausführung der Messungen

5. Nachdem die Funkenstrecke des Erregers frisch geschliffen war, wurde zunächst Drahtsystem und Oszillator ungefähr auf Resonanz eingestellt und nun die günstigste Kopplung, die günstigste Länge und zuletzt die zur Erlangung eines hinreichend großen Galvanometerausschlags nötige Erregung der Hochfrequenzmaschine ausprobiert. Nachdem dann die obere Brücke soweit nach oben gebracht war, daß zwischen den Brücken ungefähr zwei Abschnitte der stehenden Schwingung lagen, wurde unter langsamem Verschieben der unteren Brücke eine Resonanzkurve aufgenommen. Mit Hilfe eines Kathetometers wurde die Entfernung der Brücken beim Maximalausschlag, nahezu die Wellenlänge λ_0, gemessen. Hierauf wurde die obere Brücke um $^1/_2\,\lambda$ gesenkt, wieder eine Resonanzkurve aufgenommen und wieder die Entfernung der Brücken im Resonanzpunkt gemessen. Da die untere Brücke bei diesen Messungen bereits innerhalb des Glasgefäßes stand und ein Anvisieren durch die ungeschliffenen Wände nicht möglich war, wurde ein an beiden Enden gut abgedrehtes Rohr auf sie aufgesetzt und der obere Rand dieses Rohres, dessen Länge durch mehrfaches Kathetometrieren zu 19,085 cm bestimmt worden war, bei der Messung anvisiert. Wenn die Brückenverkürzung unendlich klein wäre, so müßte der zweite Abschnitt genau die Hälfte des ersten sein. In Wirklichkeit ergibt sie sich stets etwas kleiner, und zwar ist die Differenz gerade gleich einer Brückenverkürzung, wenn man annimmt, daß beide Brücken dieselbe Verkürzung mit sich bringen. Sie ergab sich bei den von mir benutzten Wellen zu 0,04 mm, lag also schon fast innerhalb der Fehlergrenzen. Obgleich durch das vor der oberen Brücke befindliche Thermokreuz wahrscheinlich eine kleine Änderung der Brückenverkürzung bedingt ist, lohnte es sich wegen ihrer Kleinheit nicht, langwierige Versuche über den Unterschied der beiden Verkürzungen anzustellen. Es wurden deshalb einfach die Verkürzungen beider Brücken als gleich angenommen.

Die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde nun an die Stelle des Schwingungsbauches gebracht, was sehr genau gemacht werden mußte. Ich verweise hier auf eine

Untersuchung Weichmanns[1]) über die Wirkung einer falschen Einstellung des Wasserspiegels. Der Abstand der Nickelspitzen der oben erwähnten, am Holzrahmen befestigten Ebonitschraube (*E*, Fig. 1) betrug 17,905 cm. Die Lage der unteren Brücke in der Resonanzstellung, die mit dem Kathetometer bestimmt war, ergab unter Berücksichtigung der Brückenverkürzung die genaue Lage des Schwingungsbauches. Ich stellte nun die Ebonitschraube so ein, daß die obere Spitze um 17,905 cm über der berechneten Lage des Schwingungsbauches stand; das Gefäß wurde so weit mit Wasser gefüllt, daß die Oberfläche die untere Spitze noch nicht berührte. Dann wurde das Wasser zum Ausgleich der Temperatur und zur Entfernung von Luftblasen, die sich leicht unter der Brücke und an den Wänden des Glasgefäßes ansetzen, kräftig umgerührt. Schließlich wurde in ein Glasrohr, das in das Wasser eintauchte, so viel Wasser nachgegeben, daß sich an der unteren Nickelspitze gerade ein Meniskus bildete.

Mit Hilfe der 11 cm langen Schraube der Schlittenverschiebung wurde nun die untere Brücke nach unten bewegt. Dabei wurden zwei oder drei Resonanzkurven in Wasser aufgenommen. Um die Konstanz der Wellenlänge zu kontrollieren, wurde zum Schluß die Länge eines Abschnittes in Luft nachgeprüft.

Gleich nach Abschluß einer Meßreihe wurde die Apparatur schon für die nächste Messung vorbereitet.

Aus den beiden Abschnitten in Luft ergibt sich, wie wir schon gesehen haben, die Wellenlänge λ_0. Die drei Abschnitte in Wasser ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen als gleich. Jeder ist gleich der halben Wellenlänge in Wasser: $\lambda/2$.

Der Brechungsexponent ergibt sich als der Quotient:

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}.$$

Da die Temperatur des Wassers meist ein wenig von 17° abwich, so wurde nach der Formel:

$$n_{17} - n_\vartheta = 0{,}020\,(\vartheta - 17)$$

auf 17° reduziert. Ob diese Formel in den Gebieten anomaler

1) R. Weichmann, a. a. O. S. 519.

Dispersion berechtigt ist, ist natürlich fraglich. Es war also sehr wichtig, daß die Temperatur nicht zu sehr von 17° abwich, damit die Fehler der Korrektionsrechnung nicht zu groß wurden. Deshalb wurde die Temperatur des Zimmers möglichst konstant auf 17° gehalten. Da außerdem das Glasgefäß gut wärmeisoliert war, so blieb die Temperatur des Wassers für die Dauer einer Meßreihe ganz konstant.

Die Lösungen

6. Die Messungen wurden im Physikalischen Institut in Halle begonnen. Es ist dort sehr schwer, Wasser gut zu destillieren, da die Luft salzhaltig ist. Es wurde daher in Wasser von der Leitfähigkeit $30 \cdot 10^{-6}$ gemessen. Die Resultate ließen das Vorhandensein der Weichmannschen Dispersionsbande erkennen.

Bei der Fortsetzung der Arbeit im Freiburger Physikalischen Institut wurde Wasser benutzt, das im dortigen Chemisch-Physikalischen Institut bis zu einer Leitfähigkeit von 1,8 bis $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ destilliert worden war. Jetzt erhielt ich einen konstanten Mittelwert des Brechungsindex von 8,975 (vgl. Tab. 1). Die in Halle beobachtete anomale Dispersion ist also keine Eigenschaft des reinen Wassers, offenbar rührt sie von irgendwelchen gelösten Stoffen her. In Betracht kommen außer den aus der Luft aufgenommenen Stoffen auch vom Glas gelöste Substanzen (Silikate, Natronlauge), da in Halle das Wasser längere Zeit in gewöhnlichen Glasflaschen aufbewahrt worden war. In der Tat beobachtete ich auch in Freiburg, daß der Brechungsindex sich mit der Zeit im Sinne der früher gefundenen anomalen Werte änderte, wenn das Wasser längere Zeit in einem Gefäß aus nicht ganz einwandfreiem Glas stehen blieb. Es besteht große Wahrscheinlichkeit, daß Kieselsäureteilchen die Träger der gefundenen anomalen Dispersion sind. Nachdem ich dies erkannt hatte, untersuchte ich Lösungen von kristallisiertem $NaHSiO_3$ von E. Merck, Darmstadt. Die Lösungen wurden in folgender Weise hergestellt:

Zunächst machte ich mir eine $^1/_{20}$-Normallösung. Von dieser gab ich dem Wasser so viel zu, daß die Leitfähigkeit, die vorher 1,8 bis $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ war, auf $17 \cdot 10^{-6}$ anstieg. Es zeigte sich nun, daß man eine solche Lösung ungefähr 5 bis

6 Wochen in gut ausgelaugten Flaschen aus Jenaer Glas stehen lassen konnte, ohne daß eine merkliche Erhöhung der Leitfähigkeit eintrat. Im Verlauf der Messungen habe ich fünf verschiedene Lösungen auf dieselbe Weise hergestellt. Zweimal wurde die Konzentration der Lösung dadurch bestimmt, daß die einer bekannten Wassermenge zugesetzte Menge der $^1/_{30}$-Normallösung gemessen wurde. Sie ergab sich auf 4 Proz. genau zu $1{,}56 \cdot 10^{-7}$ Äquivalent in Kubikzentimeter. Demnach ist das Äquivalentleitvermögen der Lösung 96. Die Beweglichkeit der Na-Ionen beträgt 43,6. Wie mir von Herrn Professor R. Schwarz in Freiburg, der hierüber Untersuchungen angestellt hat, mitgeteilt ist, sind bei der von mir verwendeten Konzentration ungefähr 5 Proz. des Salzes hydrolysiert. Da die OH-Ionen eine Beweglichkeit von 174 haben, so kommt auf sie der Bruchteil $0{,}05 \cdot 174 = 8{,}7$. Demnach bleibt für die $HSiO_3$-Ionen 43,7. Die Beweglichkeit der $HSiO_3$-Ionen müßte hiernach gleich $43{,}7 : 0{,}95 = 45{,}9$ sein.

Die Dispersionskurve

7. Bei der Untersuchung der $NaHSiO_3$-Lösungen fand ich die in Halle beobachtete anomale Dispersion wieder. Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 1 angeführt. Spalte 1 enthält das Datum der Messungen, Spalte 2 die Nummer der Lösung, Spalte 3 gibt die Leitfähigkeit der Flüssigkeit an, Spalte 4 enthält die Wellenlänge λ_0 in Luft, Spalte 5 die Wellenlänge λ_1 in Wasser, Spalte 6 den Brechungsexponenten, Spalte 7 die Temperatur der Flüssigkeit, Spalte 8 den auf 17° reduzierten Brechungsexponenten und Spalte 9 die in Abschnitt 9 theoretisch berechneten Werte für n_{17}.

Die Punkte der Fig. 2 zeigen den gemessenen Brechungsindex der Silikatlösungen und des reinen Wassers in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dabei sind dargestellt die Meßresultate der

Lösung	1	vom	4. Mai	1925	durch	○
„	2	„	28. Juni	1925	„	□
„	3	„	22. Oktober	1925	„	△
„	4	„	8. Januar	1926	„	×
„	5	„	4. Februar	1926	„	⊗
des reinen Wassers					„	●

Die Kurve in Fig. 2 ist nach dem weiter unten angegebenen Verfahren aus der Theorie der anomalen Dispersion berechnet.

Tabelle 1

Datum	Lösg.	Leitfähigkeit	λ_0 cm	λ_1 cm	n	ϑ	n_ϑ	$n_{ber.}$
26. 3. 26	5	$17{,}0 \cdot 10^{-6}$	51,968	5,789	8,976	17,0°	8,976	8,985
18. 5. 25	1	17,5 „	52,238	5,824	8,971	17,0°	8,971	8,977
10. 7. 25	2	17,5 „	53,360	5,975	8,929	17,0°	8,929	8,926
24. 3. 26	5	17,0 „	53,649	6,014	8,926	17,0°	8,926	8,906
16. 5. 25	1	17,5 „	54,192	6,121	8,852	17,1°	8,854	8,863
7. 5. 25	1	17,5 „	54,290	6,096	8,880	17,2°	8,884	8,873
15. 7. 25	2	17,5 „	54,486	6,096	8,938	17,6°	8,949	8,943
5. 3. 26	5	17,0 „	54,523	6,091	8,951	17,4°	8,959	8,961
25. 7. 25	2	17,5 „	54,590	6,088	8,966	17,5°	8,976	8,988
29. 7. 25	2	17,5 „	54,646	6,070	9,000	17,6°	9,011	9,006
21. 5. 25	1	17,5 „	54,762	6,076	9,012	17,5°	9,022	9,022
27. 7. 25	2	17,5 „	54,940	6,106	8,997	17,5°	9,007	9,010
17. 1. 26	4	17,5 „	55,220	6,159	8,965	17,6°	8,976	8,972
16. 1. 26	4	17,5 „	55,402	6,193	8,945	17,6°	8,956	8,959
9. 3. 26	5	17,0 „	55,432	6,192	8,952	17,2°	8,956	8,962
13. 1. 26	4	17,5 „	55,569	6,186	8,983	17,6°	8,995	8,993
18. 1. 26	4	17,5 „	54,744	6,187	9,010	17,5°	9,020	9,018
29. 10. 25	3	17,0 „	55,944	6,214	9,005	17,0°	9,005	9,005
27. 6. 25	1	17,5 „	56,002	6,224	8,997	17,4°	9,005	9,002
30. 6. 25	2	17,5 „	56,002	6,226	8,994	17,5°	9,004	9,002
18. 3. 26	5	17,0 „	56,133	6,229	8,995	17,6°	9,007	9,003
3. 11. 25	3	17,0 „	56,124	6,233	9,004	17,5°	9,014	9,002
9. 11. 25	3	17,0 „	56,400	6,259	9,027	17,5°	9,037	9,044
19. 11. 25	3	17,0 „	56,596	6,257	9,045	17,5°	9,055	9,053
24. 11. 25	3	17,0 „	56,745	6,281	9,035	17,5°	9,045	9,044
22. 3. 26	5	17,0 „	57,402	6,385	8,988	17,6°	9,000	8,999
12. 1. 26	4	17,5 „	57,496	6,403	8,979	17,6°	8,991	8,995
15. 1. 26	4	17,5 „	57,822	6,447	8,968	17,5°	8,978	8,981
23. 10. 25	3	17,0 „	58,186	6,490	8,965	17,5°	8,975	8,977
		Bei destilliertem Wasser						
11. 6. 25	dest. Wasser	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	52,256	5,829	8,964	17,5°	8,974	—
30. 4. 25		2,0 „	54,192	6,048	8,960	17,5°	8,970	—
20. 6. 25		1,8 „	54,762	6,109	8,964	17,5°	8,974	—
19. 3. 26		2,0 „	56,133	6,259	8,968	17,6°	8,980	—
20. 1. 26		2,0 „	56,596	6,313	8,965	17,4°	8,974	—

Wie man aus Spalte 1 der Tab. 1 sieht, ist bei den Messungen der Bereich der Wellen nicht etwa in einem Sinne durchlaufen worden, sondern ich bin häufig hin- und hergegangen. Oft liegt auch ein Punkt, der mit einer mehrere Wochen alten Lösung aufgenommen wurde, und ein mit einer frischen Lösung gewonnener dicht nebeneinander. So ist beispielsweise bei 56,002 cm sogar derselbe Punkt mit einer alten und einer frischen Lösung erhalten worden.

Man sieht hieraus, daß erstens alle Lösungen dieselbe Dispersion zeigen und demnach als identisch angesehen werden dürfen, und daß zweitens ihr Brechungsexponent während

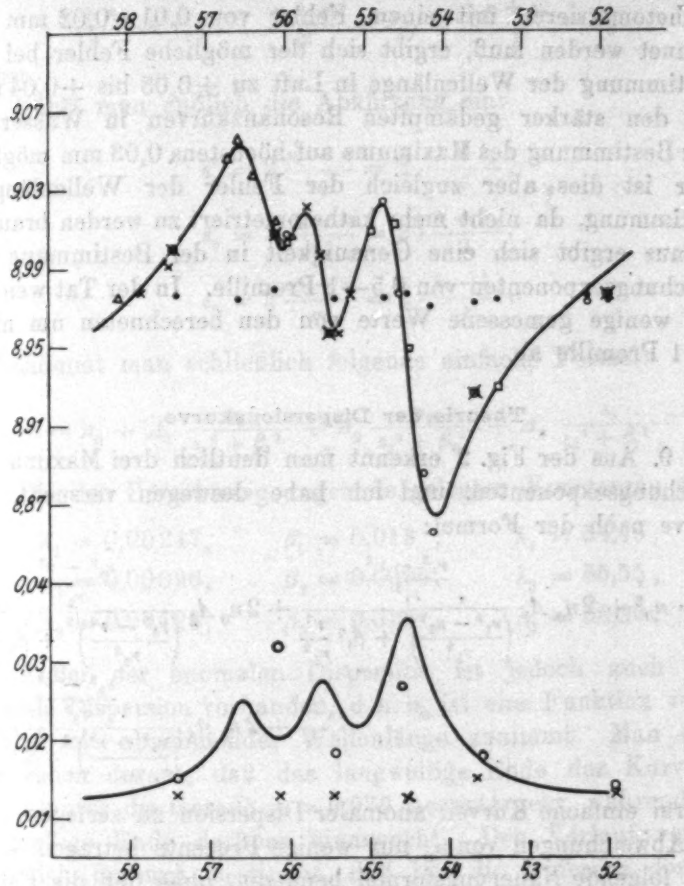


Fig. 2

mehrerer Wochen konstant geblieben ist. Verwendet man nur genügend saubere Lösungen, so läßt sich die Dispersionskurve also stets genau reproduzieren.

Die Genauigkeit der Dispersionsmessungen

8. Die schwach gedämpften Resonanzkurven in Luft sind so schmal, daß eine Verschiebung der Brücke um 0,01 mm

noch eine deutliche Änderung des Galvanometerausschlages ergibt. Die Lage des Strommaximums kann daher für einen Abschnitt in Luft auf 0,01 mm, für zwei Abschnitte in Luft auf 0,02 mm genau angegeben werden. Da jedoch beim Kathetometrieren mit einem Fehler von 0,01—0,02 mm gerechnet werden muß, ergibt sich der mögliche Fehler bei der Bestimmung der Wellenlänge in Luft zu $\pm 0{,}03$ bis $\pm 0{,}04$ mm. Bei den stärker gedämpften Resonanzkurven in Wasser ist eine Bestimmung des Maximums auf höchstens 0,03 mm möglich. Hier ist dies aber zugleich der Fehler der Wellenlängenbestimmung, da nicht mehr kathetometriert zu werden braucht. Daraus ergibt sich eine Genauigkeit in der Bestimmung des Brechungsexponenten von 0,5—1 Promille. In der Tat weichen nur wenige gemessene Werte von den berechneten um mehr als 1 Promille ab.

Theorie der Dispersionskurve

9. Aus der Fig. 2 erkennt man deutlich drei Maxima des Brechungsexponenten, und ich habe deswegen versucht, die Kurve nach der Formel:

$$n^2 = n_0^2 + 2n_0 A_1 \frac{\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{\nu_1^2}}{\left(\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{\nu_1^2}\right)^2 + \beta_1^2 \frac{\nu^2}{\nu_1^2}} + 2n_0 A_2 \frac{\frac{\nu_2^2 - \nu^2}{\nu_2^2}}{\left(\frac{\nu_2^2 - \nu^2}{\nu_2^2}\right)^2 + \beta_2^2 \frac{\nu^2}{\nu_2^2}}$$
$$+ 2n_0 A_3 \frac{\frac{\nu_3^2 - \nu^2}{\nu_3^2}}{\left(\frac{\nu_3^2 - \nu^2}{\nu_3}\right)^2 + \beta_3^2 \frac{\nu^2}{\nu_3^2}}$$

in drei einfache Kurven anomaler Dispersion zu zerlegen. Da die Abweichungen von n_0 nur wenige Prozente betragen, kann man folgende Näherungsformel benutzen, ohne daß die Fehler der Rechnung die der Beobachtung erreichen:

$$n = n_0 + A_1 \frac{\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{\nu_1^2}}{\left(\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{\nu_1^2}\right)^2 + \beta_1^2 \frac{\nu^2}{\nu_1^2}} + A_2 \frac{\frac{\nu_2^2 - \nu^2}{\nu_2^2}}{\left(\frac{\nu_2^2 - \nu^2}{\nu_2^2}\right)^2 + \beta_2^2 \frac{\nu^2}{\nu_2^2}}$$
$$+ A_3 \frac{\frac{\nu_3^2 - \nu^2}{\nu_3^2}}{\left(\frac{\nu_3^2 - \nu^2}{\nu_3^2}\right)^2 + \beta_3^2 \frac{\nu^2}{\nu_3^2}}.$$

Da ferner die einzelnen Glieder dieser Formel nur in unmittelbarer Nähe der Resonanzstellen ν_1, ν_2, ν_3 bemerkbare Werte haben, kann man

$$\frac{\nu+\nu_1}{2}=\nu_1, \qquad \frac{\nu+\nu_2}{2}=\nu_2, \qquad \frac{\nu+\nu_3}{2}=\nu_3$$

setzen.

Führt man endlich die Abkürzung ein:

$$\varepsilon_1 = 2\frac{\nu_1-\nu}{\nu_1} = 2\cdot\frac{\lambda-\lambda_1}{\lambda},$$

$$\varepsilon_2 = 2\frac{\nu_2-\nu}{\nu_2} = 2\cdot\frac{\lambda-\lambda_2}{\lambda},$$

$$\varepsilon_3 = 2\frac{\nu_3-\nu}{\nu_3} = 2\cdot\frac{\lambda-\lambda_3}{\lambda},$$

so bekommt man schließlich folgende einfache Formel:

$$n = n_0 + A_1\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2+\beta_1^2} + A_2\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2^2+\beta_2^2} + A_3\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3^2+\beta_3^2}.$$

Die der Berechnung zugrunde gelegten Konstanten sind:

$$A_1 = 0{,}00247, \qquad \beta_1 = 0{,}013\ , \qquad \lambda_1 = 54{,}49,$$
$$A_2 = 0{,}00096, \qquad \beta_2 = 0{,}0096, \qquad \lambda_2 = 55{,}55,$$
$$A_3 = 0{,}00123, \qquad \beta_3 = 0{,}013\ , \qquad \lambda_3 = 56{,}29.$$

Außer der anomalen Dispersion ist jedoch auch eine normale Dispersion vorhanden, d. h. n_0 ist eine Funktion von λ, welche mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Man sieht dies schon daraus, daß das langwellige Ende der Kurve in Fig. 2 unter die Gerade $n = 8{,}975$ heruntergeht, während das kurzwellige Ende darüber hinausgeht. Den Verlauf von n_0 habe ich dadurch bestimmt, daß ich die Differenz der gemessenen Werte und der aus den Gliedern der anomalen Dispersion bei konstanten n_0 berechneten Werte durch eine möglichst glatte Kurve darstellte. Diese Kurve, die nur wenig von einer Geraden abweicht, und die drei Kurven anomaler Dispersion sind in Fig. 3 wiedergegeben. An der Stelle $\lambda = 54{,}85$ cm schneidet die die normale Dispersion darstellende Kurve die Gerade $n = 8{,}975$.

Der Verlauf des durch Addition aller dieser Glieder theoretisch berechneten Brechungsexponenten ist in Fig. 3 durch

die schraffierte Kurve dargestellt. Ferner ist dieselbe Kurve auch in Fig. 2 eingezeichnet, um die Abweichung der gemessenen und berechneten Werte zu zeigen.

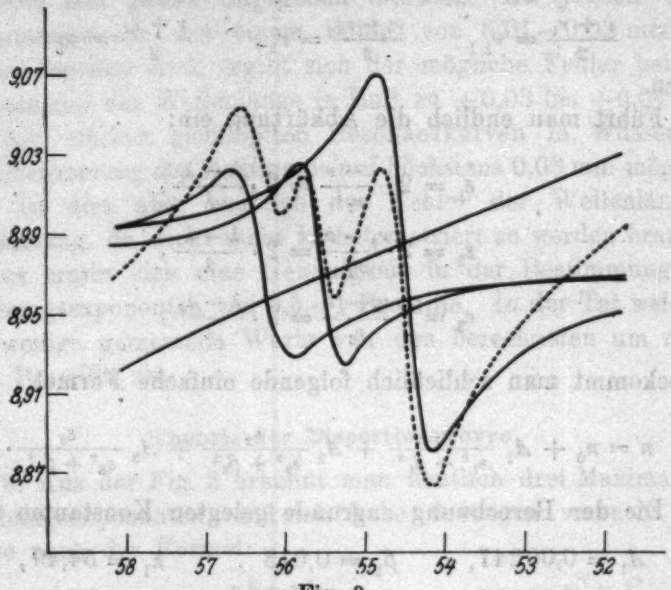


Fig. 3

Methode der Absorptionsmessungen

10. Bei den zuletzt ausgeführten Meßreihen (Lösung 5) wurde ganz besonders auf Konstanthaltung der Energie geachtet. Aus diesen Messungen lassen sich auch die Absorptionskoeffizienten berechnen.

Zu dem Zweck wurden zunächst für die beiden in Luft aufgenommenen Resonanzkurven, welche die Bjerknessche Formel sehr exakt befriedigten, die Gesamtdämpfungsdekremente, die mit γ_1 und γ_2 bezeichnet werden mögen, berechnet. Aus diesen beiden Dekrementen läßt sich dann die Summe der Eigendämpfung γ_0 der benutzten Schwingung plus dem Absorptionsvermögen γ_L der Lecherschen Drähte, also $\gamma_0 + \gamma_L$, berechnen. Es gilt nämlich, wenn man n Abschnitte in Luft hat, für das gemessene Dämpfungsdekrement γ_n allgemein die Formel

$$\gamma_n = (\gamma_0 + \gamma_L) + \frac{1}{n}\gamma_B,$$

wo in unserem Falle für n die beiden Werte 1 und 2 einzusetzen sind. Es ergibt sich also

$$\gamma_0 + \gamma_L = 2\gamma_2 - \gamma_1 .$$

γ_L läßt sich theoretisch berechnen nach der Formel:

$$\gamma_L = \frac{W}{2L\nu},$$

wo W und L Widerstand und Selbstinduktion der Paralleldrahtleitung pro Längeneinheit für Wechselstrom von der Schwingungszahl $\nu = 3 \cdot 10^{10}/\lambda_0$ bedeuten.

$$W = \sqrt{\nu \cdot M_0 \cdot R}\ \frac{\Omega}{\text{cm}},$$

$$L = \frac{1}{\pi} M_0 \ln \frac{2a}{\varrho}\ \frac{\text{Henry}}{\text{cm}}.$$

In der von mir verwandten Apparatur war:

$2a = 0{,}6$ cm, der Abstand der Drahtachsen,
$\varrho = 0{,}03$ cm, der Radius der Drähte,
$R = 6{,}05 \cdot 10^{-4}$ Ohm/cm, der Gleichstromwiderstand eines Drahtes, pro Zentimeter,
$M_0 = 12{,}56 \cdot 10^{-9}$, die Permeabilität der unmagnetischen Stoffe,
$\nu = 5{,}45 \cdot 10^{8}$ die Schwingungszahl.

Da ν bei meinen Messungen nur wenig variiert wurde, genügt es, für alle benutzten Wellen mit demselben mittleren Wert von ν zu rechnen. Es ergibt sich für γ_L der kleine Wert:

$$\gamma_L = 0{,}0050 .$$

Da $\gamma_0 + \gamma_L$ aus den Messungen in Luft gewonnen wird, kann man nun auch γ_0 für sich allein berechnen. Man sieht aus den in Tab. 2 angeführten Zahlen, daß die für γ_0 berechneten Werte stark schwanken (zwischen 0,0042 und 0,0126) und zwar fast durchweg in umgekehrtem Sinn wie γ_B, für das die Formel gilt:

$$\gamma_B = 2(\gamma_1 - \gamma_2).$$

Es liegt dies daran, daß die Formel für γ_0 nur dann gilt, wenn γ_B konstant ist. Offenbar steckt aber in γ_B der Übergangswiderstand zwischen den Brücken und den Drähten, und dieser ist nicht ganz unveränderlich, vor allen deswegen, weil im Laufe der Zeit sich eine feine, nicht überall gleich-

mäßige Oxydschicht auf den Drähten ausbildet. In dem kleinen von mir durchmessenen Bereich muß jedoch die Eigendämpfung der benutzten Welle konstant sein. In den folgenden Rechnungen wurde deswegen stets der Mittelwert $\gamma_0 = 0{,}0078$ benutzt. Da die direkte Messung der Dämpfungsdekremente nach der Bjerknesschen Formel bei den niedrigen Kurven in Wasser ziemlich ungenau ist, wurden sie indirekt berechnet aus dem Verhältnis der Maximalausschläge. Die Anwendung dieser Methode wurde ermöglicht durch die ausgezeichnete Konstanz der Schwingungsenergie während einer Meßreihe. Eine von Hrn. Professor Dr. Mie angestellte theoretische Berechnung ergibt folgende Beziehung[1]) zwischen Maximalausschlag und Dämpfungsdekrement:

$$\left(\gamma_k' - \frac{\gamma_0}{2}\right)^2 = \frac{\alpha_1}{\alpha_k'} \cdot \frac{\gamma_1(\gamma_1 - \gamma_0)}{\left(1 + \frac{k-1}{n}\right)^2} + \frac{\gamma_0^2}{4}.$$

Hier bedeutet:

γ_0 das Eigendämpfungsdekrement des Oszillators,

α_1, γ_1 Maximalausschlag und Dämpfungsdekrement bei einem Abschnitt in Luft,

α_k', γ_k' Maximalausschlag und Dämpfungsdekrement bei einem Abschnitt in Luft und $k-1$ Abschnitten in der Flüssigkeit vom Brechungsindex n. Nach dieser Formel wurden die Dämpfungsdekremente für die beiden ersten Resonanzstellen in Wasser: γ_2', γ_3' aus den gemessenen Werten α_2'/α_1 und α_3'/α_1 berechnet.

Es gilt nun weiter für die Dämpfungsdekremente in Wasser, wenn nur ein Abschnitt in Luft vorhergeht:

$$\gamma_k' = \gamma_0 + \gamma_L + \frac{\gamma_B + \frac{k-1}{n}\gamma_w}{1 + \frac{k-1}{n}},$$

wo γ_w den Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit pro Wellenlänge bedeutet. Aus dieser Formel ergibt sich:

$$\gamma_w = \gamma_k' - (\gamma_0 + \gamma_L) + \frac{n}{k-1} \cdot (\gamma_k' - \gamma_1),$$

wo $\gamma_0 + \gamma_L = 0{,}0128$; für $\gamma_0 + \gamma_L + \gamma_B$ ist γ_1 eingesetzt, der Wert hierfür ist aus Spalte 4 der Tab. 2 zu entnehmen.

1) Rückert, Greifswalder Diss. 1913. S. 167.

Zu dem Absorptionskoeffizienten γ_w steht der in der Optik absorbierender Medien gewöhnlich angegebene Absorptionsindex $\varkappa$ in der Beziehung:

$$\varkappa = \frac{\gamma_w}{2\pi}.$$

Die gemessenen Absorptionskoeffizienten

11. Die Messungen der Absorption nach der eben beschriebenen Methode wurden an der Lösung 5 und an reinem Wasser für sechs verschiedene Wellenlängen ausgeführt. Die Resultate sind in der Tab. 2 angegeben. Es enthält Spalte 1 das Datum der Messung, Spalte 2 die Nummer und die Leitfähigkeit der Lösung, Spalte 3 die Wellenlänge λ_0, Spalte 4 das Dämpfungsdekrement bei einem Abschnitt in Luft, Spalte 5 das Dämpfungsdekrement bei 2 Abschnitten in Luft, Spalte 6 die Brückendämpfung γ_B, Spalte 7 die aus γ_1 und γ_2 berechnete Summe $\gamma_0 + \gamma_L$, d. i. Eigendämpfung plus Drahtdämpfung $\gamma_L = 0{,}005$, Spalte 8 den Mittelwert von γ_0, Spalte 9 das Verhältnis des Maximalausschlags bei einem Abschnitt in Luft und einem Abschnitt in der Flüssigkeit zu dem Maximalausschlag bei einem Abschnitt in Luft, α_2'/α_1, Spalte 10 das Verhältnis des Maximalausschlags bei einem Abschnitt in Luft und zwei Abschnitten in der Flüssigkeit zu dem Maximalausschlag bei einem Abschnitt in Luft, α_3'/α_1, Spalte 11 und 12 die hieraus berechneten Dämpfungsdekremente γ_2' und γ_3' bei einem und bei zwei Abschnitten in der Flüssigkeit, Spalte 13 und 14 die durch die Absorption der Flüssigkeit bedingten Werte γ_w' und γ_w'', Spalte 15 den hieraus gebildeten Mittelwert γ_w, und endlich Spalte 16 den Absorptionsindex $\varkappa$.

Die theoretisch berechneten Absorptionskoeffizienten

Die Absorption setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$\varkappa = \varkappa_w + \varkappa' + \varkappa_R.$$

1. der Absorption des reinen Wassers: $\varkappa_w$,
2. der durch die Leitfähigkeit bedingten Absorption, $\varkappa'$,
3. der mit der anomalen Dispersion verbundenen Absorption: $\varkappa_R$.

Aus den Messungen ergibt sich im Mittel

$$\varkappa_w = 0{,}013.$$

Tabelle 2

Datum	Flüssigkeit Nr.	x	λ_0 cm	γ_1	γ_2	γ_B	gemessen $\gamma_0+\gamma_L$	Mittel γ_0	$\frac{\alpha_2'}{\alpha_1}$	$\frac{\alpha_3'}{\alpha_1}$	γ_2'	γ_3'	γ_w'	γ_w''	$\gamma_{w\,\text{Mittel}}$	x
1926																
5. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	54,523	0,0266	0,0186	0,0160	0,0106	0,0078	0,270	0,158	0,0427	0,0500	0,174	0,143	0,158	0,025
6. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	54,523	0,0266	0,0186	0,0160	0,0106	0,0078	0,475	0,295	0,0333	0,0379	0,081	0,076	0,079	0,013
9. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	55,433	0,0281	0,0211	0,0140	0,0141	0,0078	0,412	0,237	0,0376	0,0473	0,110	0,105	0,108	0,017
10. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	55,433	0,0281	0,0211	0,0140	0,0141	0,0078	0,475	0,301	0,0353	0,0398	0,088	0,080	0,084	0,013
18. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	56,133	0,0278	0,0209	0,0138	0,0140	0,0078	0,254	0,125	0,0462	0,0587	0,199	0,185	0,192	0,030
19. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	56,133	0,0278	0,0209	0,0138	0,0140	0,0078	0,437	0,320	0,0362	0,0383	0,099	0,072	0,085	0,013
22. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	57,402	0,0288	0,0190	0,0196	0,0092	0,0078	0,433	0,298	0,0376	0,0409	0,104	0,080	0,092	0,015
22. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	57,402	0,0288	0,0190	0,0196	0,0092	0,0078	0,466	0,301	0,0365	0,0408	0,093	0,082	0,087	0,014
24. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	53,649	0,0286	0,0231	0,0110	0,0176	0,0078	0,402	0,226	0,0387	0,0461	0,117	0,112	0,114	0,018
25. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	53,649	0,0286	0,0231	0,0110	0,0176	0,0078	0,472	0,236	0,0360	0,0451	0,090	0,107	0,098	0,016
26. 3.	5	$17\cdot10^{-6}$	51,966	0,0314	0,0214	0,0200	0,0114	0,0078	0,484	0,302	0,0393	0,0446	0,098	0,092	0,095	0,015
27. 3.	Wasser	$2\cdot10^{-6}$	51,966	0,0314	0,0214	0,0200	0,0114	0,0078	0,494	0,306	0,0388	0,0443	0,095	0,089	0,092	0,014

Ein Medium von der Dielektrizitätskonstante n^2 und dem Leitvermögen 1 bewirkt für eine Welle von der Länge λ_0 (in Luft) die Absorption:

$$\varkappa' = \frac{30 \cdot l \cdot \lambda_0}{2\pi n^2}.$$

Setzen wir ein: $1 = 15 \cdot 10^{-6}$, $n^2 = 81$ und $\lambda_0 = 55$, so ergibt sich der kleine Wert $\varkappa' = 0{,}00005$, welcher natürlich ganz innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Für $\varkappa_R$ ergibt die Dispersionstheorie

$$\varkappa_R = \sum \frac{2 \cdot A_i}{n_0} \cdot \frac{\beta_i'}{\varepsilon_i'^2 + \beta_i'^2}, \qquad i = 1, 2, 3.$$

Hier sind für A_1, A_2, A_3, β_1, β_2, β_3 die Werte von S. 405 einzusetzen. n_0 ist mit genügender Genauigkeit gleich 9,0.

In Fig. 2 sind durch die untere Kurve die theoretisch berechneten Werte von $\varkappa$ dargestellt, die gemessenen Werte sind für die Lösung durch ○, für das Wasser durch × angegeben.

Genauigkeit der Absorptionsmessungen

Der größte Fehler, durch den die genaue Bestimmung von $\varkappa$, dem Absorptionskoeffizienten, erschwert wird, ist in der Inkonstanz von γ_B zu suchen. Er beträgt bis zu 40 Proz. Alle anderen Mängel der Messung, z. B. die ungenaue Bestimmung der Dämpfungsdekremente aus den Resonanzkurven in Luft, treten dagegen ganz in den Hintergrund.

Wenn man die Größe des Fehlers beachtet, ist die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den aus den Konstanten der Dispersionsformel errechneten Werten einigermaßen befriedigend, und man kann darin eine Bestätigung dafür sehen, daß die beobachtete anomale Dispersion wirklich auf einer Resonanz der in den Lösungen vorhandenen Teilchen beruht.

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, daß die von Weichmann gefundene Bande anomaler Dispersion bei etwa 56 cm Wellenlänge in reinem Wasser nicht auftritt.

2. Es wurde festgestellt, daß eine sehr verdünnte Lösung von $NaHSiO_3$ ($1{,}5 \cdot 10^{-4}$ normal) in Wasser zwischen 50 und 60 cm Wellenlänge anomale Dispersion zeigt. Wurde die

Lösung stets in gleicher Weise hergestellt, so ergab sich immer die gleiche Dispersion und zwar auch nach wochenlangem Stehen.

3. Die Dispersionsbande läßt sich in drei Teile zerlegen, deren jeder einer Art von Resonatoren entspricht und sich durch die aus der Optik bekannte Dispersionsformel darstellen läßt.

4. Für die Absorptionskoeffizienten sind Werte gemessen worden, die der Größenordnung nach mit den aus der Dispersionskurve berechneten übereinstimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch das reine Wasser bei diesen kurzen Wellen eine ziemlich beträchtliche Absorption zeigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Mie, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung zu danken. Auch Herrn Professor Dr. G. Meyer danke ich für das freundliche Überlassen des benötigten destillierten Wassers.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft für Physik ausgeführt, der auch hier der Dank dafür ausgesprochen sein möge.

(Eingegangen 15. Dezember 1926)

5. *Das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Hessschen Ultra-γ-Strahlung und die Eigenaktivität der Elemente; von G. Hoffmann*

Die folgende Darstellung stellt einen zusammenfassenden Auszug aus einer an anderer Stelle[1]) erscheinenden ausführlichen Publikation dar, auf die für alle Einzelheiten verwiesen sei. Jener Schrift sind auch Registrierkurven und Beispiele von Versuchsprotokollen beigefügt.

Die Absorptionsmessung[2]) in dicken Bleipanzerungen hatte ergeben, daß eine geringe Menge einer sehr schwer absorbierbaren Strahlung vorhanden war. Aus dem gemessenen Intensitätsabfall läßt sich aber kein Absorptionskoeffizient für diese harte Strahlung berechnen, weil die Intensität selber unbekannt bleibt. Die zur Verfügung stehenden Bleimassen reichten auch nicht annähernd zu einer vollständigen Absorption aus, um aus der Größe des übrig bleibenden Reststromes auf die Größe der der Apparatur zugeordneten Eigenionisation J_0 schließen zu können. J_0 bleibt also als verfügbare Konstante, und es läßt sich innerhalb gewisser Grenzen zu jedem Wert J_0 ein zugehöriger Wert J_H, Ionisation der Hessschen Strahlung, und ein Absorptionskoeffizient μ_H berechnen, so daß dem experimentell bestimmten Intensitätsabfall entsprechende Zahlenwerte resultieren. Ich schlug in der letzten Arbeit den Weg ein, daß ich den von Kolhörster[3]) angegebenen Absorptionskoeffizienten $\mu_{H_2O} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ auf Blei im Verhältnis der Dichte umrechnete zu $\mu_{Pb} = 0{,}0247\ \mathrm{cm}^{-1}$. Verlangt man, daß die Strahlung diese Absorbierbarkeit besitzt, so kann man umgekehrt dann den Resteffekt und die Intensität berechnen

1) Schriften der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft.
2) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 80. 779. 1926.
3) W. Kolhörster, Ztschr. f. Phys. 36. 147. 1926.

und gelangt für die Intensität zu dem Wert 0,29 I (Ionen/ccm sec, Luft von Normaldruck) für die Hesssche Strahlung im Freien im Meeresniveau. Diesem Schlußverfahren liegt einmal die Umrechnung nach dem Dichtegesetz zugrunde, es werden also Erfahrungen übertragen, die sich auf dem Gebiet der γ-Strahlen bewährt haben, ferner die Annahme, daß es sich bei der Hessschen Strahlung um eine Strahlung mit ungefähr konstantem Absorptionsvermögen handele, wozu die Angabe von Kolhörster (a. a. O.), daß die Strahlung „zwischen 0 und 9300 m mit nahezu dem gleichen Absorptionskoeffizienten auftritt", Berechtigung gab.

Die Unterschiede zwischen den Resultaten der Bleimessungen und den sonstigen Intensitätsangaben der Höhenstrahlung blieben so auffällig, daß weitere Messungen dringend erschienen. Es war die Annahme zu prüfen, daß die Intensität der Höhenstrahlung in einem streuenden Medium (Luft, Wasser) wesentlich größer war als in einem nicht streuenden Medium (Blei), die zuerst von Millikan zur Erklärung des Unterschiedes von Blei- und Wassermessungen ausgesprochen ist[1]); und ferner war zu untersuchen, ob der obige Satz von Kolhörster nicht dahin zu berichtigen sei, daß die Absorbierbarkeit der Strahlung mit tieferem Eindringen geringer werde, so daß härteste Strahlungskomponenten schließlich übrig bleiben, wie das auch schon Millikan aus seinen Messungen schließt. Beide Annahmen, die gleichzeitig zutreffen können, wirken in der Richtung, daß ein Zusammenschluß der verschiedenen Ergebnisse erfolgen kann.

Die Wirksamkeit verschiedener Stoffe wird in dieser Arbeit untersucht; für die Prüfung der Existenz sehr harter Strahlungskomponenten ist eine neue transportable Apparatur ausgebildet, mit der gemeinsam mit Dr. E. Steinke Messungen durchgeführt werden, die noch nicht abgeschlossen sind, die aber die Existenz von Strahlungen noch größerer Härte, als bisher angenommen, sehr wahrscheinlich machen. Eine kurze Vornotiz ist darüber in den „Naturwissenschaften"[2]) erschienen.

1) R. Millikan, Proc. Nat. Acad. 12. 48. 1926; Ann. d. Phys. 79. 572. 1926; F. V. Hess, Phys. Ztschr. 27. 159. 1926; G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. 291. 1926.

2) G. Hoffmann, Naturwissenschaften 14. 1004. 1926.

I. Theoretischer Teil

1. Absorption und Streuung

Geht eine kurzwellige Strahlung von der Wellenlänge λ durch Materie, so findet eine Streuung statt unter Veränderung der Wellenlänge (Comptonprozeß), hierzu tritt wahre Absorption, (Photoelektrischer Prozeß). Für den Streuprozeß scheinen alle Elektronen der Hülle eines Atoms gleich berechtigt zu sein. Es lassen sich wenigstens mit Ahmad[1]) die Ergebnisse an harten γ-Strahlen mit dieser einfachen Annahme deuten. Die Streuung pro Atom ist der Elektronenzahl im Atom, also der Ordnungszahl Z, proportional. Eventuell im Kern vorhandene Elektronen spielen bei γ-Strahlenzerstreuung hiernach keine Rolle. Wenn wir im folgenden die Annahme machen, daß die Hesssche Strahlung den Charakter einer Ultra-γ-Strahlung besitzt, so bleibt es diskutabel, ob auch für diese wesentlich härtere Strahlung der Kern unangreifbar bleibt. Es liegen aber bisher keine hierfür sprechenden Tatsachen vor.

Die Streuung pro Elektron ist nach der klassischen Theorie eine konstante (σ_0). Compton setzt einen von der Wellenlänge abhängigen Faktor hinzu:

$$\sigma = \frac{1}{1+\alpha}\sigma_0, \quad \text{wo} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\lambda} \text{ ist,} \tag{1}$$

und Λ die Wellenlänge des Comptoneffektes; $\Lambda = 0{,}0242$ A.-E. $= 24{,}2$ X-E.

und erhält so eine mit abnehmender Wellenlänge nach Null konvergierende Streuung.

Für die wahre Absorption pro Elektron τ gilt nach Ahmad auch für γ-Strahlen die Gleichung

$$\tau = b\,\lambda^3 Z^3. \tag{2}$$

Die wahre Absorption konvergiert also mit abnehmender Wellenlänge und Ordnungszahl sehr rasch gegen Null.

Die Gesamtabsorption pro Elektron μ_e ist die Summe beider Anteile

$$\mu_e = \sigma + \tau \tag{3}$$

---

1) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. 105. 507. 1924; N. Ahmad u. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. 106. 8. 1924.

und der direkt beobachtbare Gesamtabsorptionskoeffizient μ ergibt sich zu

$$\mu = \frac{\varrho Z N}{A} \mu_e, \tag{4}$$

wo ϱ = Dichte, A = Atomgewicht, N = Zahl der Moleküle im Mol.

Bei einer numerischen Diskussion der Formeln ergibt sich, daß für kurze Wellen die wahre Absorption immer mehr hinter der Streuung zurücktritt. Schon im Gebiet harter γ-Strahlen, $\lambda = 20\ X$, ist für Blei zwar noch $\frac{\tau}{\sigma} = 0{,}54$, für Wasserstoff ist aber $\frac{\tau}{\sigma} = 9{,}4 \cdot 10^{-6}$. Für eine Strahlung mit $\lambda = 2\ X$ die noch nicht das Durchdringungsvermögen der Höhenstrahlung erreicht, ist schon für Blei dieses Verhältnis $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ und fällt für Wasserstoff auf $6{,}9 \cdot 10^{-9}$.

Bei Betrachtung dieses Verhältnisses von wahrer Absorption und Streuung ist aber das sehr verschiedene Verhalten von einer kleinen Menge einer zerstreuenden Substanz und einem ausgedehnten zerstreuenden Medium zu beachten. Läßt man γ-Strahlen auf ein Stückchen Kohle oder Paraffin fallen, so erhält man die seitliche Streustrahlung in recht beträchtlicher und bequem beobachtbarer Menge. Geht aber γ-Strahlung durch eine ausgedehnte Wassermasse, so wird bei jedem Comptonschen Streuprozeß die Wellenlänge entsprechend der Grundformel des Comptonprozesses um einen Betrag länger, der mit dem Streuwinkel zunimmt. Für die entstandene weichere Strahlung wird dann auf dem Weitergang durch das Medium die völlige Absorption in einem photoelektrischen Prozeß immer wahrscheinlicher. Hierzu kommt, daß bei jedem Comptonprozeß mit stärkerem Streuwinkel ein erheblicher Teil der Energie dem primären Quant entzogen wird und in Elektronenenergie übergeht. Die Gegenüberstellung „Streuung“ und „wahre Absorption“ ist daher leicht irreführend. In einem ausgedehnten, streuenden Medium wird neben der Energieübertragung im direkten Strahl zwischen Strahlungsquelle und Beobachtungsgebiet eine gewisse zusätzliche Energiemenge auf benachbarten Wegen übertragen. Aber die Erscheinung wirkt sich im Effekt ungefähr so aus wie eine gewisse Korrektion

des Absorptionskoeffizienten. Eine rechnerische Verfolgung des Vorganges dürfte sehr schwierig sein, für Wasser habe ich experimentell diesen Effekt für γ-Strahlung bestimmt.[1][2])

2. Der Comptonprozeß bei einer Ultra-γ-Strahlung

Für die Wellenlänge der Höhenstrahlung berechnet Kolhörster nach einer von Bothe angegebenen Formel $\lambda = 2{,}4\,X$, während Millikan nach der Comptonschen Formel $\lambda = 0{,}38\,X$ findet. Für die von mir im Meeresniveau angenommene sehr harte Komponente würde nach Compton die Wellenlänge höchstens gegeben sein durch $\lambda = 0{,}29\,X$. Das zugehörige Niveau berechnet sich dann zu $41 \cdot 10^6$ Volt.

Hiernach besitzt also die Hesssche Strahlung eine Wellenlänge, die nach der ersten Zahl gleich $^1/_{10}$, nach der letzten Zahl gleich $^1/_{83}$ der Grundwelle des Comptoneffektes ($\Lambda = 24{,}2\,X$) ist. Berechnet man für eine so kurze Welle die Längenänderung nach der Compton-Debyeschen Gleichung, so ist für die Wellenlänge des sekundären Strahles

$$\lambda = 0{,}29 + 24{,}2\,(1 - \cos\vartheta). \tag{5}$$

Nur wenn der Streuwinkel kleiner ist als 10^0, bleibt die sekundäre Strahlung der primären ähnlich, schon für $\vartheta = 20^0$ ist die sekundäre Wellenlänge 6mal so groß wie die primäre und für $\lambda = 90^0$ ist die sekundäre Wellenlänge auf das 83fache gestiegen und der Größe Λ gleich. Die Theorie des Comptoneffektes zeigt ferner, daß für sehr harte Strahlung bei größeren Streuwinkeln das Strahlungsquant den größten Teil seiner Energie einbüßt und in Bewegungsenergie des getroffenen Elektrons umsetzt. Die Maximalgeschwindigkeit des getroffenen Elektrons liegt für $\vartheta = 180^0$, das heißt bei völliger Reflexion des Primärquants, nur $^1/_{100\,000}$ unter der Lichtgeschwindigkeit.

Ein Streuprozeß unter diesem Winkel ist aber ein sehr seltener Vorgang. Denn die Berechnung der Intensität der Streustrahlung als Funktion der Richtung nach der Comptonschen Formel[3]):

---

1) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. 291. 1926.

2) Daß in Luft als streuende Substanz die Änderung der γ-Strahlung des Erdbodens mit der Höhe in ähnlicher Weise verläuft, zeigt in Wiederholung älterer Messungen K. Büttner, Ztschr. f. Geophys. 2. 189. 1926.

3) G. Wentzel, Phys. Ztschr. 26. 436. 1925.

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{J}{J_0} = \dfrac{e^4}{c^2 m^2 r^2} \cdot \dfrac{1}{[1 + \alpha(1-\cos\vartheta)]^5} \\ \qquad \cdot \left\{ \dfrac{1+\cos^2\vartheta}{2} + \alpha(1+\alpha)(1-\cos\vartheta)^2 \right\} \end{cases}$$

$\frac{J}{J_0}$ = Verhältnis von sekundärer Intensität zu primärer Intensität.
e = Elektronenladung.
m = Elektronenmasse.
c = Lichtgeschwindigkeit.
r = Abstand des Aufpunktes vom sekundären Strahler.
$\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda_0}$; ϑ = Winkel zwischen Sekundärstrahl und Primärstrahl.

für die oben genannte Wellenlänge der Höhenstrahlung, also $\alpha = 82$, ergibt, daß das Verhältnis J/J_0 schon für $\vartheta = 10^0$ auf den dreißigsten Teil des Wertes für $\vartheta = 0$ abfällt und für $\vartheta = 20^0$ auf den hundertsten Teil. Die Streuung zieht sich also bei einer so harten Strahlung ganz überwiegend in einem engen Kegel um den Primärstrahl zusammen.

Auf Grund der gemachten Annahme gelangen wir zu folgender Anschauung. Würde eine Ultra-γ-Strahlung einheitlicher Wellenlänge in ein streuendes Medium eintreten — und das ist für eine so harte Strahlung jede Substanz — so wird sie von einem kontinuierlichen Spektrum weicherer Strahlen, das sich stetig an die Primärstrahlung anschließt, begleitet werden; dabei ist für alle Strahlen die Richtung des Primärstrahles Vorzugsrichtung.

3. Absorption und Intensität

Betrachten wir ein durch ein homogenes Medium hindurchgehendes sehr hartes und homogenes, paralleles Strahlenbündel, so wird nach den vorangestellten Überlegungen die pro ccm Materie absorbierte Strahlung der im ccm enthaltenen Elektronenzahl proportional sein und der Proportionalitätsfaktor μ_e (Absorption pro Elektron) allein eine Funktion der Wellenlänge sein, unabhängig von der Natur des Stoffes. Denn die wahre Absorption τ spielt keine Rolle mehr, die Materie wirkt wie ein Elektronengas von angebbarer Dichte. Zu dieser Primärstrahlung J_p tritt aber dann eine Zusatzstrahlung J_s die sich durch konsekutive Comptonprozesse aus J_p bildet und die sich über alle Wellenlängen verteilt. Diese Strahlung wird

sich vorzugsweise in der Richtung des Primärstrahles bewegen. Bei genügender Ausdehnung des homogenen Mediums wird sich eine bestimmte Gleichgewichtsverteilung der Intensitäten über die verschiedenen Wellenlängen einstellen und die gesamte Intensität proportional mit J_p sein. Es kann also der Ansatz gebildet werden

$$J = J_p + J_s = J_p(1 + \varepsilon). \tag{7}$$

Dabei können wir J als eine durch die beobachtbare Ionisation direkt meßbare Größe ansehen.

Über die Größe ε können wir im Falle der Höhenstrahlung wenig aussagen. Wir wissen nur, daß Stoffe höherer Ordnungszahl die weiche Strahlung stärker absorbieren, also wird ε eine Funktion der Ordnungszahl sein, die mit wachsender Ordnungszahl abnimmt.

Messen wir die relative Intensitätsänderung $\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}$, Koordinate x in der Strahlrichtung gerechnet, so wird im unendlich ausgedehnten Medium

$$\frac{1}{J}\cdot\frac{dJ}{dx} = \frac{1}{J_p}\cdot\frac{dJ_p}{dx} = -\mu_p = -\frac{\varrho Z N}{A}(\mu_e)_p \tag{8}$$

sein. Es ist also durch Bestimmung der Intensitätsänderung der Ionisation der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung bestimmbar. Die am Schluß der Gleichung stehende Größe $(\mu_e)_p$, Absorption einer homogenen Ultra-γ-Strahlung pro Elektron, müßte unabhängig vom Stoffe sein.

Geht aber die Strahlung aus einem Medium 1 in ein Medium 2, zugehörige Werte von ε mit Index bezeichnet, so wird, falls Medium 2 ein Stoff höherer Ordnungszahl ist, ε von dem Wert ε_1 auf den Wert ε_2 herabfallen. Es wird also eine gewisse Übergangszone vorhanden sein, in der Gleichung 8) nicht gültig ist. In diesem Falle werden die gemessenen relativen Intensitätsänderungen $\frac{1}{J}\cdot\frac{dJ}{dx}$ dem absoluten Betrage nach größer sein als μ_p. Die Breite dieser Übergangszone können wir für die Höhenstrahlung nicht voraussehen, sie muß experimentell bestimmt werden. Würde die Zusatzstrahlung nur aus Wellenlängen bestehen, die mindestens von der Größe der γ-Strahlung radioaktiver Substanzen sind oder größer, so wäre für die Zonenbreite eine Strecke einzusetzen,

innerhalb der in der betreffenden Substanz normale γ-Strahlung praktisch völlig absorbiert wird. Das ist aber nach den Überlegungen des vorigen Paragraphen nicht der Fall, das Spektrum der Zusatzstrahlung erstreckt sich bis an die primäre Strahlung heran. Wir müssen daher mit der Möglichkeit größerer Breiten der Zonen rechnen.

Der hier eingeführte Streukoeffizient ε wird vielleicht gestatten, manche Unterschiede in den Messungsergebnissen verschiedener Anordnungen zu erklären. Hierzu tritt dann noch die Möglichkeit, daß die Primärstrahlung aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzt ist. Schließlich ist zu bedenken, daß die Natur der Höhenstrahlung als Ultra-γ-Strahlung noch nicht endgültig festgelegt ist. Es besteht also noch ein ausgedehnter Fragenkomplex.

II. Versuchsanordnung

Der elektrische Teil der Versuchsanordnung hatte sich bei den vor einiger Zeit[1]) in dieser Zeitschrift publizierten Versuchen gut bewährt und wurde unverändert beibehalten. Da er dort ausführlich beschrieben ist, so genügt an der Hand der Fig. 1, die einen vertikalen Schnitt durch die Anordnung darstellt, der Hinweis, daß das zentrale System des evakuierten Spezialelektrometers E in kurzer Verbindung mit der Auffangelektrode in dem Ionisationsgefäß J steht, daß in J der Ionisationsstrom von dem an etwa 50—100 Volt Spannung gelegten, aus Drahtringen zusammengesetzten kugelförmigen Netz N zum Auffangdraht übergeht, daß aber das Zentralsystem sein Potential deswegen nur sehr wenig ändert, weil durch eine entsprechend einregulierte Influenz-Kompensationsvorrichtung kontinuierlich die Spannung von N herabgesetzt wird. Die bei dieser Nullmethode übrigbleibende geringe Elektrometerbewegung wird wie in früheren Arbeiten photographisch registriert, die Auswertung der Kurven geschieht in genau der gleichen Weise wie in Tab. 4 (S. 790) der oben zitierten Arbeit dargestellt. Für experimentelle Einzelheiten und Kontrollmessungen sei auf die ausführlichere Publikation verwiesen.[2])

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 80. S. 779. 1926.
2) Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft.

Geändert war aber das Ionisationsgefäß. Es wurde eine aus etwa 1 mm starkem Kupferblech getriebene Kuppel verwendet, die mit Flansch und Gummidichtung auf eine starke Messinggrundplatte aufgesetzt wurde. Durch diese Platte waren alle elektrischen Verbindungen und auch die Verbindungsleitungen zur Gasfüllung durchgeführt. Dieses Kupfergefäß ermöglichte einmal die Anwendung höheren Gasdruckes, — es wurde meist mit 2000 mm Hg und Kohlensäurefüllung

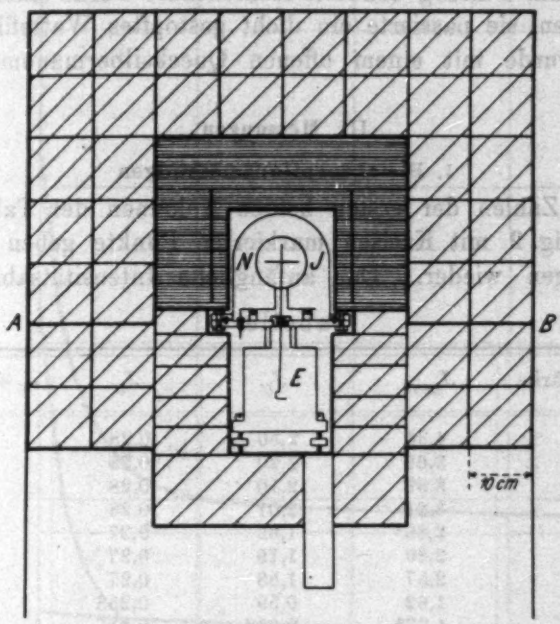


Fig. 1

gearbeitet, — ferner ließ die glatte, dünne Kupferhaube die zu untersuchenden Panzerungen dicht und völlig geschlossen herantreten. Die gedrungene Form gestattete mit relativ geringen Panzermengen auszukommen.

Die in der Figur schräg schraffierten Flächen stellen den stets aus Blei bestehenden Außenpanzer dar. Er wurde aus den auch bei früheren Arbeiten benutzten rechteckigen Bleiklötzen zusammengesetzt. Für den Innenpanzer, horizontal schraffiert gezeichnet, von kreisförmigem Grundriß, wurde das Material variiert. Die Bleipanzerung zog sich um das Elektro-

meter allseitig herum und war mit 12 cm Stärke auch unter das Elektrometer geführt, das, wie die Figur zeigt, auf eiserne Stäbe, die in das Zementfundament eingelassen sind, gestellt ist. Der Bleipanzer blieb während der ganzen Versuche bis zu der durch die Linie *AB* (Fig. 1) angegebenen Höhe liegen, geändert wurde nur der obere Aufbau. Alle elektrischen Leitungen, alle Vakuum- und Druckleitungen gingen durch den unteren Teil des Panzers.

Die zur Füllung benützte Kohlensäure wurde einer Bombe entnommen, sie passierte ein dicht gestopftes Wattefilter, der Druck wurde mit einem offenen Quecksilbermanometer gemessen.

III. Messungen

1. Bleiabsorptionsmessungen

Die Zahlen der ersten beiden Kolonnen der Tab. 1 und die in Fig. 2 mit Kreisen markierten Punkte geben die Beobachtungen wieder. Der anfängliche Intensitätsabfall läßt

Tabelle 1

Panzerstärke	J_{beob}	J_U	J_H	$J_0 + J_U + J_H$
0	4,36	2,30	0,28	3,35
1 mm	3,62	2,20	0,28	3,25
2 „	3.39	2,10	0,28	3,15
3 „	3,21	2,01	0,28	3,06
5 „	2,88	1,82	0,27	2,86
6 „	2,80	1,75	0,27	2,79
9 „	2,57	1,53	0,27	2,57
3 cm	1,62	0,59	0,258	1,62
9 „	1,035	0,038	0,217	1,026
12 „	0,977	0,009	0,200	0,980
22 „	0,917	0,000	0,151	0,922
32 „	0,885		0,114	0,885

sich durch Annahme einer Strahlung J_U der Umgebung erklären. Hierzu tritt dann Reststrom $J_0 = 0{,}771$ und Höhenstrahlung J_H. Diese drei Anteile für sich und dann die Summe sind in der Figur durch Kurven wiedergegeben, entsprechend auch die Kolonnen der Tabelle. Nachdem in den ersten drei Millimetern Blei eine ganz weiche Strahlung absorbiert ist, werden von 5 mm aufwärts die Beobachtungen vollkommen durch die Kurve wiedergegeben. Der für J_U zum Zweck eines möglichst

guten Anschlusses bestimmte Absorptionskoeffizient von 0,455 cm^{-1} ist ein durchaus wahrscheinlicher Wert. Ich habe die Absorption von RaC-γ-Strahlung in Blei kürzlich[1]) bestimmt und zwei verschieden harte Strahlungen mit $\mu_1 = 0{,}53\ cm^{-1}$ und $\mu_2 = 0{,}33\ cm^{-1}$ angenommen. Man kann sich an der Hand der dort mitgeteilten Kurve (S. 797) leicht über-

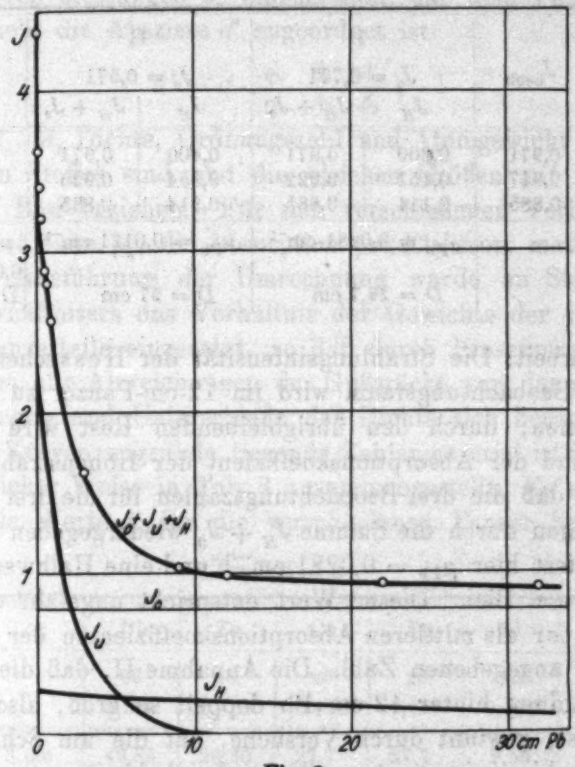


Fig. 2

zeugen, daß für einen beträchtlichen Teil auch mit dem mittleren Wert 0,455 die Beobachtungen gedeutet werden können. Man kann auch statt Radium die Gegenwart von Thorium im Mauerwerk annehmen, dann stimmt die Angabe des Handbuches der Radioaktivität von Meyer-Schweidler $\mu = 0{,}462$ fast genau mit dem ermittelten Wert überein.

Mit einer Bleidicke von 12 cm ist die Umgebungsstrah-

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 80. S. 779. 1926.

lung fast vollkommen beseitigt. Für den weiteren Verlauf ist dann J_H und J_0 maßgebend. Wie nun die Zusammenstellung der Tab. 2 zeigt, lassen sich hier die Beobachtungen innerhalb der Meßgenauigkeit in verschiedener Weise deuten. Annahme I entspricht ungefähr dem Standpunkt meiner ersten

Tabelle 2

d cm	J_{beob}	I $J_0 = 0{,}771$		II $J_0 = 0{,}571$		III $J_0 = 0$
		J_H	$J_H + J_0$	J_H	$J_H + J_0$	J_H
12	0,971	0,200	0,971	0,400	0,971	0,971
22	0,917	0,151	0,922	0,354	0,925	0,927
32	0,885	0,114	0,885	0,314	0,885	0,885
		$\mu_{Pb} = 0{,}0281\ cm^{-1}$ $D = 24{,}7$ cm		$\mu_{Pb} = 0{,}0121\ cm^{-1}$ $D = 57$ cm		$\mu_{Pb} = 0{,}0046\ cm^{-1}$ $D = 150$ cm

Annalenarbeit: Die Strahlungsintensität der Hessschen Strahlung im Beobachtungsraum wird im 12-cm-Panzer zu 0,200 J angenommen, durch den übrigbleibenden Rest wird J_0 bestimmt und der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung so bewertet, daß die drei Beobachtungszahlen für die drei starken Panzerungen durch die Summe $J_H + J_0$ wiedergegeben werden. So resultiert hier $\mu_{Pb} = 0{,}0281\ cm^{-1}$ und eine Halbwertsdicke $D = 24{,}7$ cm Blei. Dieser Wert entspricht ungefähr der von Kolhörster als mittleren Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung angegebenen Zahl. Die Annahme II, daß die Hesssche Strahlung hinter 12 cm Pb doppelt so groß, also gleich 0,400 J ist, gewinnt durch Versuche, auf die am Schluß der Einleitung hingewiesen ist, an Wahrscheinlichkeit; entsprechend ist dann der Reststrom kleiner anzusetzen und die Härte der Hessschen Strahlung etwa zu verdoppeln. Zwischen I und II liegen die Angaben von Millikan[1]) über härteste Strahlung. Der Fall III ist durch $J_0 = 0$ charakterisiert. Aus später anzustellenden Überlegungen kann auch dieser Fall als diskutable Möglichkeit angesehen werden. Die Härte der Strahlung müßte dann noch weiter heraufgesetzt werden.

1) R. Millikan, Proc. Nat. Akad. 12. S. 48. 1926; Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.

2. Absorptionsmessungen in anderen Stoffen

Für eine vergleichende Betrachtung des Verhaltens der verschiedenen Stoffe ist es zweckmäßig, nicht einfach vom Dichteverhältnis auszugehen, sondern im Anschluß an Gleichung (4) Stoffschichten gleichen Elektronengehaltes in Parallele zu setzen. In der Fig. 3 sind zu der Bleikurve die Ergebnisse der anderen Messungen so hinzugesetzt, daß dem Panzer von der Dicke d die Abszisse d' zugeordnet ist

$$d' = d \cdot \frac{\varrho_h}{\varrho_0} \frac{Z_h}{A_h} \frac{A_0}{Z_0},$$

wo ϱ_h, Z_h, A_h Dichte, Ordnungszahl und Atomgewicht des betreffenden Stoffes sind und die gleichen Größen mit Index 0 sich auf Blei beziehen. Für den verschiedenen Verlauf der Kurven ist dann μ_e, die Absorption pro Elektron, maßgebend. Bei der Ausführung der Umrechnung wurde an Stelle des Dichteverhältnisses das Verhältnis der Gewichte der verschiedenen Panzerteile eingesetzt, so daß durch Einsetzung dieser Wägungen alle Abweichungen der Gußstücke von den genauen Abmessungen und Unterschiede der Dichte sich herausheben. Das den Kurven zugrunde liegende Zahlenmaterial ist in leicht verständlicher Weise in Tab. 3 zusammengestellt. Es sind zunächst die Werte d' für die verschiedenen Panzer berechnet

Tabelle 3

		Pb	Zn	Cu	Fe	Al	H_2O
Z		82	30	29	26	13	
Z/A		0,396	0,459	0,456	0,466	0,480	0,556
Gewichte in kg	3 cm	42,85	26,30	27,7	27,7	9,55	6 cm
	9 „	313,7	187,3	228,2	200,3	69,20	18 „
	12 „	356,5	213,6	256,0	228,0	78,20	37 „
d'	3 cm	3,00	2,13	2,24	2,28	0,81	0,75
	9 „	9,00	6,22	7,56	6,75	2,41	2,24
	12 „	12,00	8,31	9,95	9,03	3,22	4,70
J	3 cm	1,62	2,48	2,40	2,34	3,58	3,60
	9 „	1,035	1,26	1,18	1,27	2,49	2,54
	12 „	0,977	1,098	1,092	1,108	2,210	1,71
	12 „ +10 „ Pb	0,917	0,977	0,995	0,965	1,018	1,01
	12 „ +20 „ „	0,885	0,935	0,925	0,930	0,978	—

und dann die zugehörigen umgerechneten J-Werte angegeben. In der letzten Kolonne sind die Messungen mit drei verschiedenen wassergefüllten Gefäßen hinzugefügt, aus den gemessenen Panzerdicken sind die d'-Werte auch hier berechnet. An die Messungen mit 12-cm-Panzer des betreffenden Stoffes schließen sich dann Messungen mit hinzugefügtem 10- und 20-cm-Bleiaußenpanzer.

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 3 geht hervor, daß Aluminium und Wasser auf einer Kurve liegen, Zink, Kupfer und Eisen auf einer mittleren zweiten Kurve ungefähr zusammenfallen und daß Blei dann in größerem Abstand folgt. Die Unterschiede im ersten Drittel der Kurven sind recht beträchtlich und zeigen, daß μ_ε für die Umgebungsstrahlung sehr verschieden ist und eine beträchtliche Menge von Streustrahlung existiert. Dann aber ziehen sich die Kurven zusammen und zeigen nur noch geringe Unterschiede, die offenbar durch Streueffekt der leichteren Elemente bedingt sind. Dies ist höchst auffällig. Es war nämlich anzunehmen, daß die verschiedenen Metallpanzer entsprechend ihrer verschiedenen Herkunft erhebliche Unterschiede ihres Radiumgehaltes zeigen würden. Der Reststrom J_0 sollte entsprechend verschiedene Werte besitzen. Da die 12-cm-Panzer so stark waren, daß RaC-γ-Strahlung in diesen im wesentlichen absorbiert wurde, so konnte der J_0-Wert dazu dienen, die Ra-Konzentration im Innenpanzer nach bekannter Formel zu berechnen. So habe ich auch noch in meiner Annalenarbeit den Radiumgehalt des Bleipanzers berechnet. Die Gleichheit der Effekte führt zu der Annahme, daß entweder alle Panzer den gleichen Radiumgehalt haben oder aber: *der Radiumgehalt der untersuchten Metalle ist mehr wie eine Zehnerpotenz kleiner als bisher angenommen, die γ-Strahlung der Panzerung spielt für den Reststrom keine Rolle.*

Für die konstante Größe von J_0 muß also ein anderer Teil der Versuchsanordnung die Ursache sein und es bleibt die Möglichkeit, daß J_0 von einer β-Strahlung herrührt, die einem Radiumgehalt des Wandmaterials des Kupfergefäßes entstammt. Diese zunächst sehr plausible Annahme hat aber auch gewisse Schwierigkeiten. Die gemessenen, auf gleichen Druck reduzierten Ionisationen haben in dem jetzt benutzten

Kuppelgefäß aus Kupfer und dem früher benutzten ganz anderen Messinggefäß fast innerhalb der Meßgenauigkeit

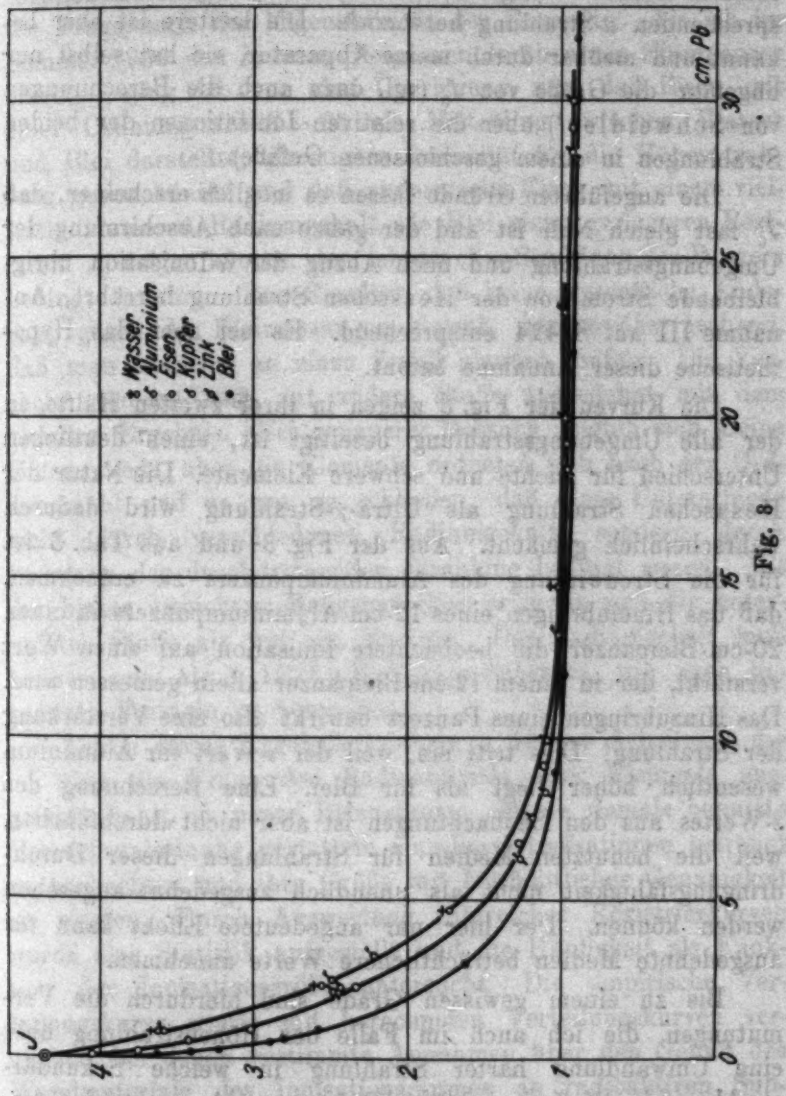


Fig. 8

identische Werte. Es muß also auch hier eine merkwürdige Übereinstimmung des Radiumgehaltes vorliegen. Als zweiter Grund kommt hinzu, daß überhaupt die Annahme einer β-Strahlung von dieser Intensität mit der Tatsache nicht ver-

träglich ist, daß die β-Strahlung einer radioaktiven Substanz in einem Gefäß von den hier benutzten Dimensionen nur einen kleinen Teil — wenige Prozent — der Ionisation der entsprechenden α-Strahlung hervorruft. Die letztere ist aber bekannt und meßbar durch meine Apparatur, sie hat selbst nur ungefähr die Größe von J_0 (vgl. dazu auch die Berechnungen von Schweidler[1]) über die relativen Ionisationen der beiden Strahlungen in einem geschlossenen Gefäße).

Die angeführten Gründe lassen es möglich erscheinen, daß J_0 fast gleich Null ist und der ganze nach Abschirmung der Umgebungsstrahlung und nach Abzug der α-Ionisation übrigbleibende Strom von der Hessschen Strahlung herrührt, Annahme III auf S. 424 entsprechend. Es sei aber das Hypothetische dieser Annahme betont.

Die Kurven der Fig. 3 zeigen in ihrer zweiten Hälfte, in der alle Umgebungsstrahlung beseitigt ist, einen deutlichen Unterschied für leichte und schwere Elemente. Die Natur der Hessschen Strahlung als Ultra-γ-Strahlung wird dadurch wahrscheinlich gemacht. Aus der Fig. 3 und aus Tab. 3 ist für die Streuwirkung des Aluminiumpanzers zu entnehmen, daß das Hineinbringen eines 12-cm-Aluminiumpanzers in einen 20-cm-Bleipanzer die beobachtete Ionisation auf einen Wert verstärkt, der in einem 12-cm-Bleipanzer allein gemessen wird. Das Hinzubringen eines Panzers bewirkt also eine Verstärkung der Strahlung! Dies tritt ein, weil der ε-Wert für Aluminium wesentlich höher liegt als für Blei. Eine Berechnung des ε-Wertes aus den Beobachtungen ist aber nicht durchführbar, weil die benutzten Medien für Strahlungen dieser Durchdringungsfähigkeit nicht als unendlich ausgedehnt angesehen werden können. Der hier nur angedeutete Effekt kann für ausgedehnte Medien beträchtlichere Werte annehmen.

Bis zu einem gewissen Grade sind hierdurch die Vermutungen, die ich auch im Falle der Höhenstrahlung über eine Umwandlung harter Strahlung in weiche Sekundärstrahlung in Stoffen niedriger Ordnungszahl aussprach[2]) bestätigt.

1) E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. 15. S. 685. 1914.
2) G. Hoffmann, Phys. Zeitschr. 27. S. 291. 1926.

IV. Die Eigenaktivität der Elemente

Die an den verschiedensten Metallen durchgeführten Absorptionsmessungen gewinnen eine besondere Bedeutung durch die Frage nach der Eigenaktivität der Elemente. Als ich im Sommer 1926 den inneren Bleipanzer durch einen Eisenpanzer ersetzte, ging ich von der Überlegung aus, daß Eisen mit einer Ordnungszahl $Z = 26$ ein Mittelding zwischen Wasser und Blei darstellte, günstigere Intensität für die Höhenstrahlung geben könnte und daß andererseits Eisen mit einem vielleicht kleineren Radiumgehalt wie Blei einen geringeren Reststrom J_0 zeigen könnte, den ich durch γ-Strahlung des Panzers bedingt annahm. Das Resultat, daß keine wesentliche Änderung gegen die Bleimessungen eintrat, war so überraschend, daß man zunächst an einen Zufall glauben mußte. Die Versuche wurden nun auf andere Stoffe ausgedehnt mit dem gleichen Ergebnis. Bei genauerer Messung zeigten sich kleine Unterschiede, aber die Elemente ordneten sich nach der Ordnungszahl und es war zu schließen, daß diese Unterschiede nicht durch verschiedenen Radiumgehalt, sondern durch Streuung der durchdringenden Strahlung bedingt waren. Mit der bisher erreichten Meßgenauigkeit erwiesen sich die untersuchten Stoffe als frei von Radium. Der Radiumgehalt muß kleiner sein als $1 \cdot 10^{-14}$ g Radium/g Substanz, wie nach bekannten Formeln zu berechnen.

Durch dieses Ergebnis erscheinen frühere Arbeiten[1]), die ich über die Frage der Radioaktivität aller Elemente ausgeführt habe, in neuer Beleuchtung. Meine damals benutzte Versuchsanordnung gestattete einzelne α-Ionisationen getrennt zu beobachten und ihre Größe mit beträchtlicher Genauigkeit zu messen. Durch Auswertung zahlreicher Registrierkurven wurde eine Statistik aufgestellt und die Häufigkeit als Funktion der Ionisationsgröße untersucht. Die empirische Verteilungskurve wurde mit berechneten Verteilungskurven verglichen, bei denen bestimmte Annahmen über den Gehalt des Wandmaterials des Ionisationsraumes an radioaktiven Substanzen mit α-Strahlung bekannter Reichweite gemacht wurden.

---

1) G. Hoffmann, Elster-Geitel Festschrift S. 435. 1915; Ann. d. Phys. 62. S. 738. 1920; Zeitschr. f. Phys. 7. S. 254. 1921.

Ich fand damals das Überwiegen von kleinen α-Ionisationen in der experimentellen Verteilungskurve und schloß im Anschluß an die Untersuchung einer Messinghohlkugel[1]): *„Es ist mit Sicherheit das Vorhandensein langlebiger Radioelemente mit α-Strahlung kurzer Reichweite nachgewiesen.* Ob es ausreicht, allein auf die Mitglieder der Uranreihe zurückzugreifen oder ob eine Aktivität des Metalles selbst vorliegt, ist experimentell noch nicht entschieden. Die Diskussion zeigt aber, daß weiter ausgedehnte Versuchsreihen zur Lösung dieser Frage führen müssen.“ Dies schloß ich damals aus der Verteilungskurve. Aus der Zahl der α-Ionisationen konnte ich keinen Schluß ziehen, weil der Radiumgehalt beliebig angenommen werden konnte. Dadurch, daß jetzt durch die neuen Panzermessungen der Radiumgehalt der Metalle nach der γ-Strahlenmethode bestimmbar geworden ist und sich offenbar durchgängig als sehr viel kleiner erweist als ich auch in der zitierten Arbeit angenommen, hat der Schluß auf eine spezifische Aktivität des Metalles erheblich an Sicherheit gewonnen. Natürlich ist für die endgültige Feststellung eine sorgfältige Nachprüfung von α- und γ-Aktivität an dem gleichen Material erforderlich. Da aber die Metalle so verschiedener Herkunft so übereinstimmend kleine γ-Aktivität zeigen, *halte ich schon jetzt eine spezifische α-Aktivität des Messings, also wohl des überwiegend darin enthaltenen Kupfers, für erwiesen.* Auch die von mir untersuchte, besonders auffällige α-Aktivität des Platins dürfte wohl nicht auf Beimengung von bekannten Radioelementen zurückzuführen sein; zur Untersuchung der γ-Aktivität des Platins wäre es freilich notwendig, über eine erhebliche Menge Platin zu verfügen.

Eine systematische Durchmusterung der Elemente auf α-Strahlung zusammen mit der Kontrolle der γ-Aktivität ist geplant und dürfte jetzt Resultate von erheblich größerer Sicherheit bringen.

Zusammenfassung

1. Unter der Annahme, daß die Hesssche Strahlung den Charakter einer Ultra-γ-Strahlung hat, wird das Verhalten der

1) a. a. O. S. 745.

Streustrahlung an der Hand der Comptonschen Theorie diskutiert.

2. Die an Blei durchgeführten Absorptionsmessungen geben eine deutliche Trennung zwischen Umgebungsstrahlung und Hessscher Strahlung. Verschiedene Gründe sprechen für die Existenz einer sehr harten Komponente.

3. Die Messungen an Blei, Zink, Kupfer, Eisen, Aluminium und Wasser zeigen auch für Höhenstrahlung einen deutlichen Streueffekt, der die Auffassung der Hessschen Strahlung als Ultra-γ-Strahlung wahrscheinlich macht.

4. *Die Gleichheit des Reststromes für verschiedene Panzerungsmetalle zeigt, daß der Radiumgehalt der untersuchten Metalle kleiner ist als 10^{-14} g Radium/g Substanz; es ergeben sich daraus im Zusammenhang mit früheren Arbeiten Schlüsse über die Eigenaktivität der Elemente.*

Für entgegenkommende Bereitstellung der Institutsmittel und freundliche Anteilnahme danke ich Hrn. Prof. Kaufmann. Besonderen Dank schulde ich auch Hrn. Prof. Gans namentlich für die Finanzierung der kostbaren Panzerbeschaffungen.

Für die exakte Herstellung der Panzer spreche ich der Königsberger Waggonfabrik Steinfurt meinen verbindlichsten Dank aus.

Für Gewährung von Mitteln habe ich dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken.

Bei der Durchführung und Auswertung der Registrierungen hat mich Hr. cand. phys. H. Ziegert sehr tätig unterstützt und ich danke ihm für seine wertvolle Hilfe.

Königsberg, I. Physik. Institut, 19. Dez. 1926.

(Eingegangen 20. Dezember 1926)

6. *Einfluß des Gasgehaltes auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen bei Platin, Aluminium und Palladium;* von Joh. Kluge

Die Untersuchungen über den lichtelektrischen Effekt haben zu der Erkenntnis geführt, daß er vom Gasgehalt des Metalles abhängig ist (1).

Wie man bald zeigen konnte, ist nicht nur die lichtelektrische Empfindlichkeit, sondern auch die Grenzwellenlänge vom Gasgehalt abhängig. Von verschiedenen Forschern (2) konnte übereinstimmend an frischen Metalloberflächen mit der Veränderung der Gasbeladung eine Verschiebung der Grenzwellenlänge festgestellt werden. Einen direkten Beweis für den Einfluß des Gases gaben Suhrmann (3) und mit ihm übereinstimmend Tucker (4), indem sie den Gasgehalt von Platin durch Erhitzen im Vakuum variierten. Im Gegensatz hierzu fand Koppius (5) beim Erhitzen von Platin bis auf 900° eine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit ohne eine Verschiebung der Grenzwellenlänge. Wahrscheinlich war bei seinen Versuchen infolge der fortgeschrittenen Entgasung die Grenzwellenlänge über das Maximum wieder zurückgewandert. In den neueren Untersuchungen von Woodruff (6) geht die Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit fast stets mit einer Verschiebung der Grenzwellenlänge parallel.

Nach der Einsteinschen Gleichung besteht zwischen maximaler Geschwindigkeit (V) der von einem monochromatischen Lichtstrahl der Frequenz ν ausgelösten Elektronen und der langwelligen Grenze $\lambda_0 = c/\nu_0$ der durch Gleichung (1) gegebene Zusammenhang

$$eV = h(\nu - \nu_0). \tag{1}$$

Wo e die Elementarladung, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Suhrmann fand bei Platin mit fortschreitender Entgasung ein Wandern der Grenzwellenlänge von 260 $\mu\mu$ bis

300 $\mu\mu$ und wieder zurück bis 270 $\mu\mu$. Seine Ergebnisse bestätigten aufs neue die Hallwachssche Theorie, nach der bei Entgasung an der Metalloberfläche haftende Gasschichten, die den Elektronenaustritt hindern, beseitigt werden, und damit die lichtelektrische Empfindlichkeit zunimmt. Bei weiterer Entgasung wird dagegen eingeschlossenes Gas, das auf die Auslösung lichtelektrischer Elektronen begünstigend wirkt, beseitigt, so daß die lichtelektrische Empfindlichkeit des Metalles abnimmt. Der Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit entspricht ein Wandern der Grenzwellenlänge nach längeren Wellenlängen und umgekehrt.

Aus der Einsteinschen Gleichung und den Suhrmannschen Ergebnissen folgt, daß mit Beseitigung der Oberflächenschicht und der dadurch bewirkten Abnahme der Austrittsarbeit der Elektronen $h\nu_0$ die Austrittsgeschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen zunimmt. Mit weiterer Entgasung nimmt die Austrittsarbeit zu und die Austrittsgeschwindigkeit demgemäß wieder ab.

Schon bei früheren lichtelektrischen Arbeiten findet man die Vermutung, daß die Austrittsgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen eine Funktion des Gasgehaltes sei. So fand Klemperer (7) bei einer anfangs geschabten Zinkelektrode nach längerem Stehen im Vakuum eine Abnahme des lichtelektrischen Stromes und eine merkliche Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung. Chien-Cha (8) fand bei im höchsten Vakuum durch Verdampfen hergestellten Metallschichten die Einsteinsche Gleichung erfüllt, bei durch kathodische Zerstäubung hergestellten Schichten dagegen nicht. Er schiebt die letztere Erscheinung auf den unvermeidlichen Gaseinfluß. Diese Ergebnisse lassen eine genaue Untersuchung über den Gaseinfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen erwünscht erscheinen.

Versuchsanordnung

Zur Messung der Geschwindigkeiten wurde die Gegenspannungsmethode benutzt. Einmal ist sie technisch einfacher durchführbar, als die magnetische Ablenkungsmethode, wie sie von Ramsauer (9) ausgebildet worden ist, und dann vermeidet sie bei der Verwendung eines Zentralfeldes die bei der magnetischen Methode stark auftretende Elektronenreflexion. Darum

wurde als Versuchszelle eine Glaskugel mit einem Durchmesser von 11 cm gewählt. Als Anode und gleichzeitig als elektrostatischer Schutz diente die versilberte Innenwand der Zelle. Durch einen in die Zelle eingeschmolzenen, an ihrer Innenwand anliegenden Platindraht konnte der Anode jede gewünschte Spannung zugeführt werden. Eine Potentiometerschaltung ermöglichte die Veränderung der Anodenspannung. Das zu untersuchende Metall kam in dünnen Folien zur Verwendung, die an den Enden zweier dicker Messingstäbe (2 mm Durchmesser) eingeklemmt waren. Die Folie lag am Elektrometer. Die Messinghalter waren durch Bernstein gegen die Zellenwand isoliert und mit diesem zusammen mit weißem Siegellack in den Zellenansatz eingekittet (vgl. Fig. 1). Die Bestrahlung der Folien geschah durch ein Quarzfenster, das ebenfalls mit weißem Siegellack auf die Zelle aufgekittet war. Zur Verwendung kam ein Quadrantenelektrometer nach Kleiner mit etwa 3 cm Kapazität und mit einer Empfindlichkeit von 2600 Skalenteilen pro Volt bei 2,50 m Skalenabstand. Mit diesem Elektrometer wurde die Aufladung der Folie bei Belichtung derselben mit einfarbigem Licht in Abhängigkeit von der Anodenspannung gemessen. Die Belichtungszeiten waren innerhalb einer Meßreihe konstant und richteten sich nach der jeweiligen lichtelektrischen Empfindlichkeit des Metalles. Zur Erzeugung höchsten Vakuums war die Zelle über ein ständig mit flüssiger Luft versehenes Kühlrohr einer Hochvakuumanordnung angeschlossen. Eine Quecksilberdampfstrahlpumpe nach Volmer und zwei parallel geschaltete Kondensationspumpen sorgten für die Aufrechterhaltung des Vakuums, das stets kleiner als 10^{-5} mm Hg war. Die Folien konnten durch einen elektrischen Strom geglüht und auf diese Weise entgast werden. Während der Versuchsreihen, die sich bei jedem Metall über mehrere Tage ausdehnten, liefen die Pumpen Tag und Nacht ununterbrochen.

Als Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quarzquecksilberlampe von Heraeus für 220 Volt, die sich je nach der Belastung auf 4—5 Amp. einbrannte. Ihr Licht wurde durch einen Ultraviolett-Monochromator nach Fuess mit feststehenden Rohren und beweglichem Quarzdoppelprisma mit konstanter Ablenkung von 90° zerlegt. Eine geeichte Trommel gestattete auf die gewünschte Linie einzustellen. Die Spalte

am Monochromator waren 0,5 mm breit. Ein Quarzachromat mit 25 cm Brennweite bildete den Austrittsspalt in natürlicher Größe auf die Folie ab. Die Gegenspannungskurven wurden sämtlich mit der Linie 254 $\mu\mu$ aufgenommen.

Wie Suhrmann zeigen konnte, verschiebt sich mit fortschreitender Entgasung eines Metalles die Grenzwellenlänge, zugleich verändert sich die lichtelektrische Empfindlichkeit, im langwelligen Gebiet des Spektrums besonders in der Nähe der Grenzwellenlänge mehr als im kurzwelligen Gebiet. Drückt man z. B. bei Platin den Sättigungsstrom bei 280 $\mu\mu$ in Prozenten des Sättigungsstromes bei 254 $\mu\mu$ aus, so ist die er-

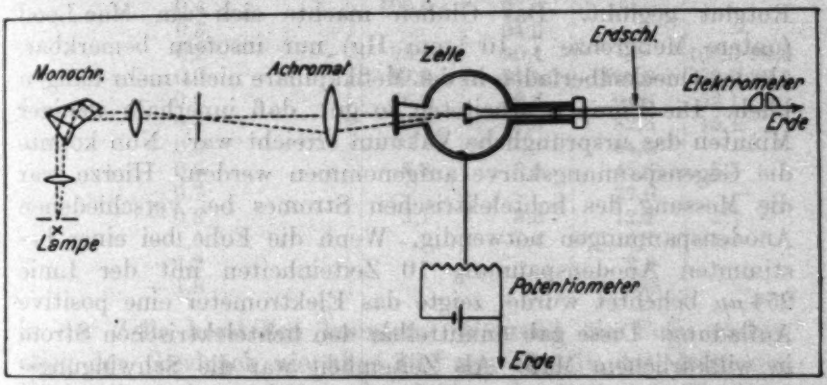


Fig. 1. Versuchsanordnung

haltene Zahl ein Maß für die Grenzwellenlänge. Eine Zunahme dieser Zahl bedeutet also eine Verschiebung der Grenzwellenlänge nach längeren Wellenlängen und umgekehrt. Um diese Verschiebungen der Grenzwellenlänge kontrollieren zu können, wurde der Sättigungsstrom bei 280 $\mu\mu$ mit gemessen.

Um den Absolutwert der Geschwindigkeit der austretenden Elektronen zu bestimmen, wäre eine Parallelmessung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Folie und Anode notwendig gewesen. Vor allen Dingen deshalb, weil die K.P.D. durch die Entgasung wesentlich verändert wird, wie schon von anderen Forschern (10, 11) nachgewiesen worden ist. Der Eintritt der Sättigung war bei den hier aufgenommenen Gegenspannungskurven sehr scharf, für unsere Zwecke war deshalb eine besondere Bestimmung der K.P.D. nicht notwendig, denn die Lage des Sättigungspunktes gibt die K.P.D. Die genaueren

Zusammenhänge zwischen Geschwindigkeit, K.P.D. und Grenzwellenlänge sollen in einem späteren Abschnitt beschrieben werden.

Versuche an einer Platinfolie

Nach dem Einsetzen einer frischen Platinfolie (25 mm lang, 3 mm breit und 0,01 mm dick) von Heraeus wurde die Zelle ausgepumpt. Wenn in der Zelle Hochvakuum erreicht war, liefen die Pumpen trotzdem weiter, um das Vakuum aufrecht zu erhalten. Die nicht weiter vorbehandelte Platinfolie gab bei 254 $\mu\mu$ einen sehr kleinen lichtelektrischen Strom und wurde deshalb erst zweimal je 2 Sekunden lang mit dunkler Rotglut geglüht. Das Glühen machte sich am Mac Leod (untere Meßgrenze $7 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) nur insofern bemerkbar, als der Quecksilberfaden in der Meßkapillare nicht mehr hängen blieb. Die Pumpen arbeiteten so gut, daß innerhalb weniger Minuten das ursprüngliche Vakuum erreicht war. Nun konnte die Gegenspannungskurve aufgenommen werden. Hierzu war die Messung des lichtelektrischen Stromes bei verschiedenen Anodenspannungen notwendig. Wenn die Folie bei einer bestimmten Anodenspannung 10 Zeiteinheiten mit der Linie 254 $\mu\mu$ belichtet wurde, zeigte das Elektrometer eine positive Aufladung. Diese gab unmittelbar den lichtelektrischen Strom in willkürlichem Maß. Als Zeiteinheit war die Schwingungsdauer eines Metronoms (ungefähr eine Sekunde) gewählt. Da die Geschwindigkeit und damit die Form der Gegenspannungskurve von der Intensität der Lichtquelle unabhängig ist, war es für diese Untersuchungen gleichgültig, in welchem Maß die Ströme gemessen wurden. Die Ergebnisse sind aus der Tab. 1 zu ersehen (Zustand 1), in der auch der Wattverbrauch der Lampe und die Belichtungszeit angegeben sind. „G" bedeutet den Sättigungsstrom bei 280 $\mu\mu$ in Prozenten des Sättigungsstromes bei 254 $\mu\mu$ (vgl. S. 435).

Nach Beendigung der Meßreihe wurde die Folie $3^1/_2$ Stunden lang intermittierend mit Gelbglut geglüht. Eine Glühung dauerte etwa 3 Sekunden und zwischen 2 Glühungen war 30 Sekunden Pause, so daß die Pumpen genügend Zeit hatten, das durch das Glühen aus der Folie auftretende Gas wegzuschaffen. Auf die Glühbehandlung folgte bis zur Messung der Gegenspannungskurve in dem neuen Zustand 2 der Folie eine Pause von $^1/_2$ Stunde, damit die Pumpen wieder bestes Vakuum

Tabelle 1

	Zust. 1	Zust. 2	Zust. 3	Zust. 4
Wattverbrauch der Lampe . .	328	167	320	323
Maß für Grenzwellenlänge „G“	3,3	14,4	4,3	—
Belichtungszeit (in Metronomausschlägen gemessen) . . .	10	10	10	10
Sättigungsstrom bei 254 $\mu\mu$ (in willkürlichen Einheiten)	94	83	115	73
Netzspannung in Volt (Anodenspannung)	lichtelektrischer Strom in % des Sättigungsstromes			
2,0	100,0	100,0	100,0	101,4
1,0	—	—	100,9	98,6
0,4	100,0	97,6	—	—
0,3	—	94,0	—	—
0,2	98,9	90,4	—	100,0 98,6
0,0	87,2	81,9	100,0	89,0 89,0
— 0,2	46,8	56,6	94,8	52,1
— 0,4	13,8	31,3	82,6	15,1
— 0,5	—	—	64,3	—
— 0,6	5,3	8,4	48,6	5,5
— 0,7	—	—	27,0	—
— 0,8	2,1	3,6	12,2	2,7
— 1,0	—	2,4	4,1	1,4
— 1,2	—	—	2,0	—
— 1,8	—	—	0,0	—

in der Zelle herstellen konnten. Während die Folie glühte, stieg der Gasdruck nie über 10^{-5} mm Hg. In der folgenden Nacht sorgte intermittierendes Glühen der Folie mit Weißglut für ihre weitere Entgasung. Am nächsten Morgen wurde wie oben gemessen (Zustand 3). Noch längeres Glühen der Folie mit derselben Stromstärke wie oben veränderte die Gegenspannungskurve nicht wesentlich. Es wurde nun in die Vakuumanordnung trockene Luft eingelassen, damit sich die Folie wieder mit Gas beladen sollte. Die Zelle stand eine Nacht unter Luft (Atmosphärendruck). Nachdem die Pumpen am nächsten Morgen bestes Vakuum in der Zelle wieder hergestellt hatten, konnte wieder gemessen werden (Zustand 4). Die Gegenspannungskurven der einzelnen Zustände sind in der Fig. 2 gezeichnet. Die Meßergebnisse des Zustandes 4 sind als schwarze Punkte gekennzeichnet. Zustand 4 fällt mit Zustand 1 zusammen. Um die verschiedenen Zustände vergleichen zu können, sind die Ströme in Prozenten des jeweiligen Sättigungsstromes gerechnet. Eine Wiederholung der Meßreihe an einer neuen Platinfolie führte zu demselben Ergebnis.

Aus der Gegenspannungskurve gelangt man zur Geschwindigkeitsverteilung durch Differenzieren, denn der lichtelektrische Strom bei einer bestimmten Gegenspannung mißt die

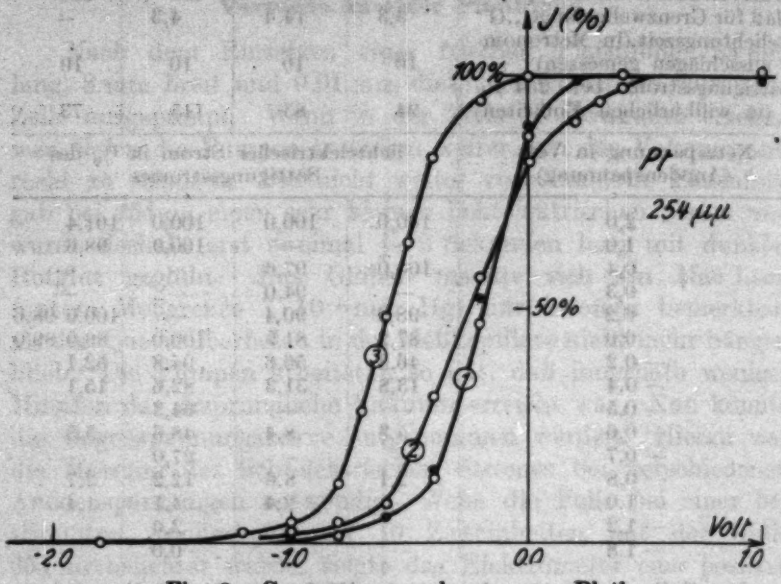


Fig. 2. Gegenspannungskurven von Platin

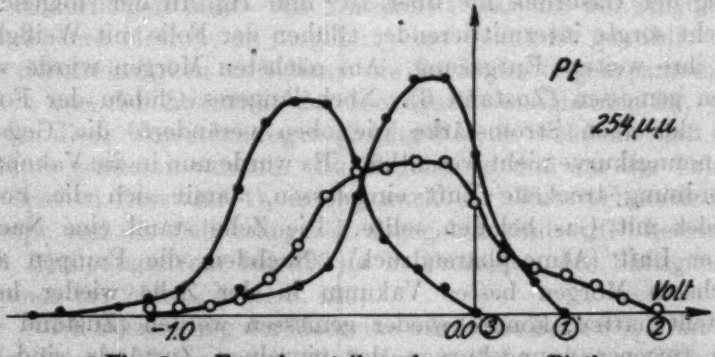


Fig. 3a. Energieverteilungskurven von Platin

Elektronen, die eine Voltgeschwindigkeit haben, die der betreffenden Gegenspannung vermehrt um die K.P.D. entspricht, und alle die Elektronen, die eine größere Voltgeschwindigkeit haben. Die Differentiation wurde graphisch ausgeführt. Es ist in den differenzierten Kurven unter Verwendung des Mittel-

wertsatzes der Differentialrechnung die Neigung der Kurvensekante über gleichen Abszissenabschnitten (0,2 Volt) aufgetragen. Da die Abszissen in Volt gerechnet sind, sollen diese Kurven als Energieverteilungskurven bezeichnet werden (Fig. 3a). Die Kurven zeigen, wie sich die Voltgeschwindigkeiten relativ verteilen, und wie sie sich in den einzelnen Zuständen verändern. Die Verteilungskurven sind alle in dem gleichen Maßstab gezeichnet.

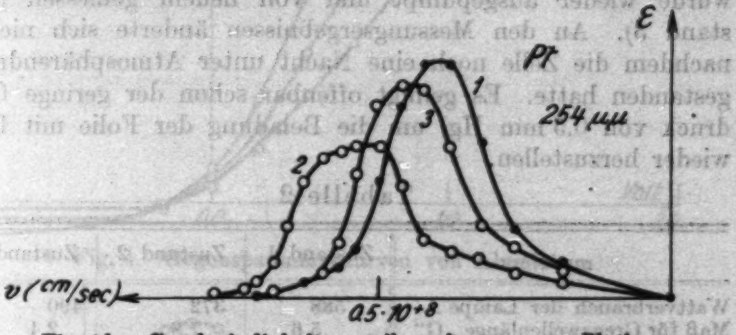


Fig. 3b. Geschwindigkeitsverteilungskurven von Platin

Die eigentlichen Geschwindigkeitsverteilungskurven bekommt man, wenn man die Abszissen in cm/sec umrechnet. Das ist in der Fig. 3b ausgeführt.

Versuche an einer Aluminiumfolie

Die benutzte Folie war 30 mm lang, 3 mm breit und 0,03 mm dick. Sie stammte aus der Metallschlägerei von Garte, Dresden. Die frische Aluminiumfolie gab zunächst wie Platin bei 254 $\mu\mu$ einen sehr kleinen lichtelektrischen Strom. Eine genaue Aufnahme der Gegenspannungskurve war unmöglich. Kurzes Glühen der Folie mit Grauglut vermehrte die lichtelektrische Empfindlichkeit beträchtlich. Der Elektrometerausschlag war etwa 100 mm bei 10 Zeiteinheiten Belichtung und einem Wattverbrauch der Lampe von 600 Watt. Die Pumpen wurden zunächst wieder abgestellt und die Folie blieb die folgende Nacht im Vakuum stehen. Da die Zelle gegen das Vorvakuum keinen Verschluß hatte, ging der Gasdruck in der Zelle auf 10^{-3} mm Hg herauf. Erst am nächsten Morgen, nachdem die Pumpen das Hochvakuum wieder hergestellt hatten, begannen die Messungen. Die Ergebnisse sind

in der Tab. 2 zu finden (Zustand 1). Beim Glühen der Folie mit Rotglut schmolz sie durch. Doch konnte weiter gemessen werden, indem nur der obere Teil der Folie direkt an der Schmelzstelle belichtet wurde. Um eine Feldstörung zu vermeiden, mußten beide Folienzuleitungen verbunden werden, da sonst der untere Teil der Folie kein definiertes Potential gehabt hätte. Dies gab den Zustand 2. In der folgenden Nacht stand die Zelle unter Luft (0,5 mm Hg). Am nächsten Morgen wurde wieder ausgepumpt und von neuem gemessen (Zustand 3). An den Messungsergebnissen änderte sich nichts, nachdem die Zelle noch eine Nacht unter Atmosphärendruck gestanden hatte. Es genügt offenbar schon der geringe Gasdruck von 0,5 mm Hg, um die Beladung der Folie mit Luft wieder herzustellen.

Tabelle 2

	Zustand 1	Zustand 2	Zustand 3
Wattverbrauch der Lampe . .	588	372	490
Maß für Grenzwellenlänge „G“	5,6	7,8	2,4
Belichtungszeit (gemessen in Metronomausschlägen) . . .	10	10	10
Sättigungsstrom bei 254 $\mu\mu$ (in willkürlichen Einheiten)	130	128	84
Anodenspannung in Volt	lichtelektrischer Strom in % des Sättigungsstromes		
2,5	—	100,8	—
2,0	100,0	100,0 99,2	—
1,8	—	97,7	100,0 100,0
1,6	—	93,0	101,2
1,4	97,7	85,3	97,6
1,2	—	75,8	91,7
1,0	90,7	59,4	81,0
0,8	82,3	47,7	66,7
0,6	66,2	34,4	48,8
0,4	45,4	23,4	32,1
0,2	22,3	11,7	15,5
0,0	6,9	3,9	4,8
— 0,2	— 0,8	0,0	— 1,2
— 1,0	— 3,8	— 1,6	— 7,1

Der Maßstab für die Ordinaten in den Geschwindigkeitsverteilungskurven ist bei Aluminium doppelt so groß als bei Platin. Bei Aluminium bewirkt das reflektierte Licht einen kleinen negativen Strom. Deshalb sind die Verteilungskurven

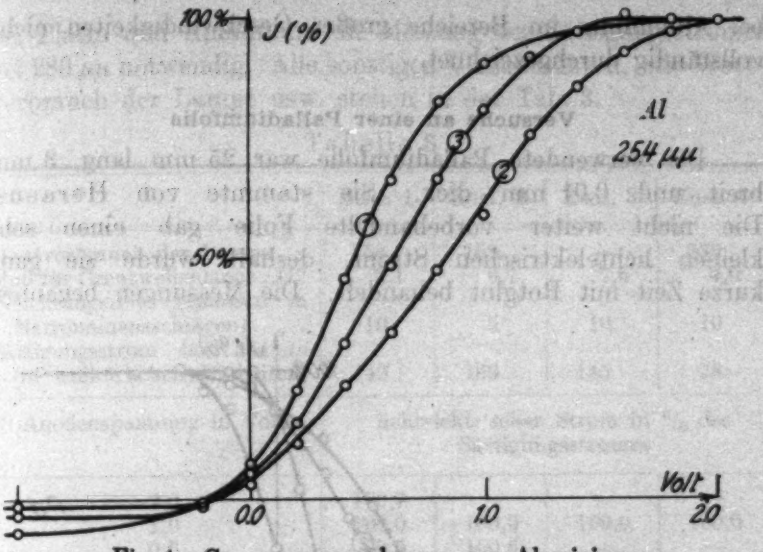


Fig. 4. Gegenspannungskurven von Aluminium

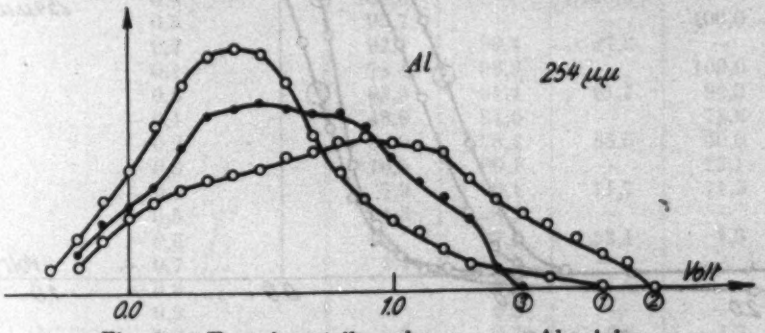


Fig. 5a. Energieverteilungskurven von Aluminium

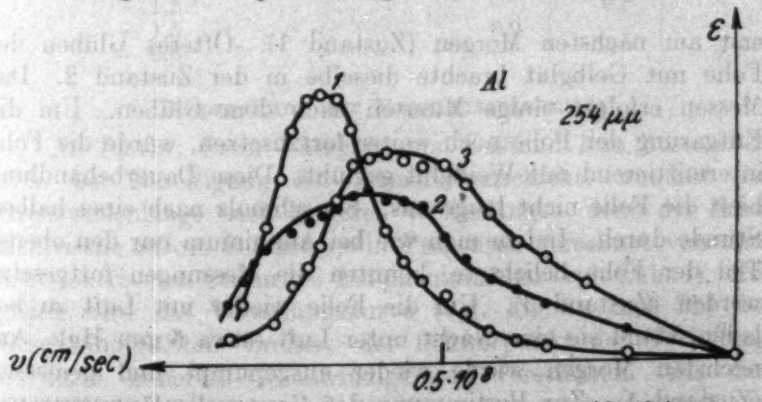


Fig. 5b. Geschwindigkeitsverteilungskurven von Aluminium

bei Aluminium im Bereiche großer Geschwindigkeiten nicht vollständig durchgezeichnet.

Versuche an einer Palladiumfolie

Die verwendete Palladiumfolie war 25 mm lang, 3 mm breit und 0,01 mm dick. Sie stammte von Heraeus. Die nicht weiter vorbehandelte Folie gab einen sehr kleinen lichtelektrischen Strom, deshalb wurde sie ganz kurze Zeit mit Rotglut behandelt. Die Messungen begannen

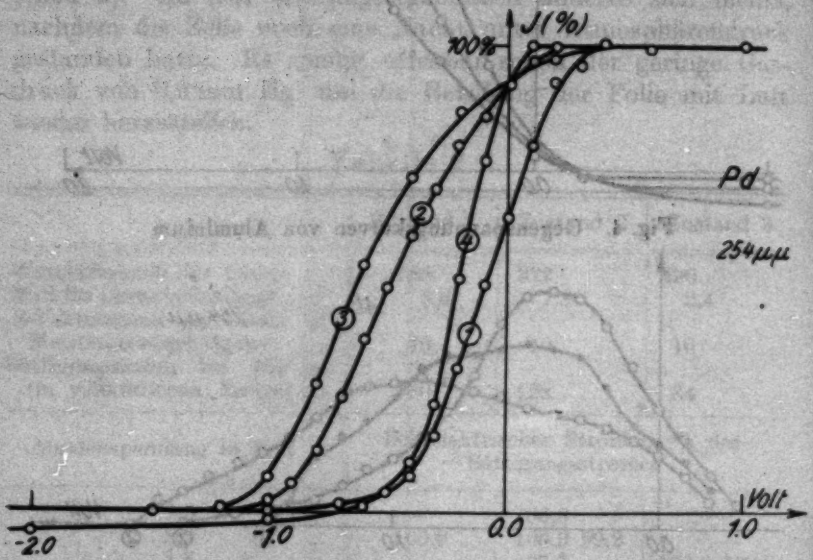


Fig. 6. Gegenspannungskurven von Palladium

erst am nächsten Morgen (Zustand 1). Öfteres Glühen der Folie mit Gelbglut brachte dieselbe in der Zustand 2. Das Messen erfolgte einige Minuten nach dem Glühen. Um die Entgasung der Folie noch weiter fortzusetzen, wurde die Folie intermittierend mit Weißglut geglüht. Diese Dauerbehandlung hielt die Folie nicht lange aus. Sie schmolz nach einer halben Stunde durch. Indem man wie bei Aluminium nur den oberen Teil der Folie belichtete, konnten die Messungen fortgesetzt werden (Zustand 3). Um die Folie wieder mit Luft zu beladen, stand sie eine Nacht unter Luft (etwa 5 mm Hg). Am nächsten Morgen wurde wieder ausgepumpt und gemessen (Zustand 4). Zur Bestimmung der Grenzwellenlänge war wie

bei Platin und Aluminium die Messung des Sättigungsstromes bei 280 $\mu\mu$ notwendig. Alle sonstigen Versuchsdaten, wie Wattverbrauch der Lampe usw. stehen in der Tab. 3.

Tabelle 3

	Zust. 1	Zust. 2	Zust. 3	Zust. 4
Wattverbrauch der Lampe . .	158	158	—	539
Maß für Grenzwellenlänge „G"	2,1	6,7	7,6	4,0
Belichtungszeit (gemessen in Metronomausschlägen) . . .	10	5	10	10
Sättigungsstrom bei 254 $\mu\mu$ (in willkürlichen Einheiten)	140	163	145	78
Anodenspannung in Volt	lichtelektrischer Strom in % des Sättigungsstromes			
2,0	100,7	—	—	—
1,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,6	99,3	100,6	—	—
0,4	100,0	—	100,0	—
0,3	95,7	—	—	100,0
0,2	92,1	99,4	97,2	—
0,1	78,4	96,3	—	100,0
0,0	63,9	91,4	91,7	92,3
— 0,1	48,9	84,6	—	75,6
— 0,2	30,9	78,4	85,5	50,0
— 0,3	16,5	69,1	—	23,1
— 0,4	7,9	59,1	71,7	11,5
— 0,5	4,3	48,1	—	—
— 0,6	—	37,1	53,1	1,3
— 0,7	1,4	24,7	—	—
— 0,8	—	13,6	27,6	—
— 0,9	—	6,2	—	—
— 1,0	0,0	2,5	7,6	— 1,3
— 1,2	—	—	0,9	—
— 1,5	—	0,0	—	—
— 2,6	—	—	—	— 4,0

Besprechung der Versuchsergebnisse

An Platin: Beim Übergang von Zustand 1 in Zustand 2, d. h. bei Beseitigung der Oberflächenschicht, wandert die Grenzwellenlänge nach längeren Wellenlängen, denn der lichtelektrische Strom bei 280 $\mu\mu$ in Prozenten gerechnet von dem lichtelektrischen Strom bei 254 $\mu\mu$ nimmt zu (vgl. Tab. 1). Zugleich wird die Verteilungskurve (vgl. Fig. 3a und 3b) der Geschwindigkeiten breiter, der Schwerpunkt der Verteilung ist nach höheren Geschwindigkeiten verschoben. Als Geschwindigkeit in Volt wird die Gegenspannung vermehrt um

den Abszissenabschnitt von 0,0 Volt bis zum Sättigungspunkt gerechnet. Letztere Größe gibt die K.P.D. Die maximale Geschwindigkeit V_m (unter Geschwindigkeit sei immer Gegenspannung + jeweilige K.P.D. verstanden) hat von 1,4 Volt bis etwa 1,9 Volt um 0,5 Volt zugenommen. Diese Zunahme

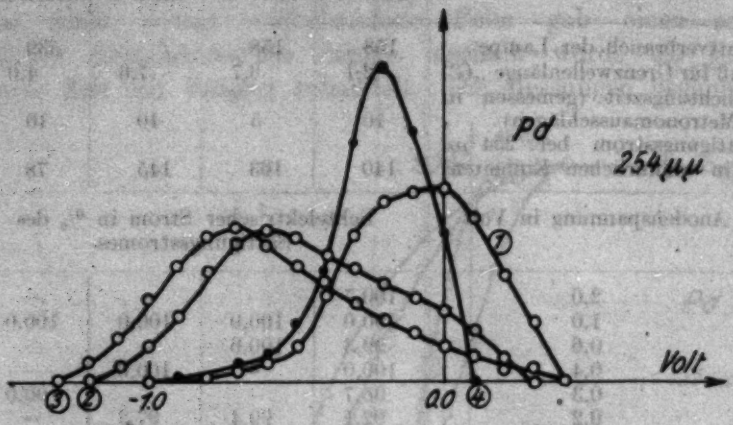


Fig. 7a. Energieverteilungskurven von Palladium

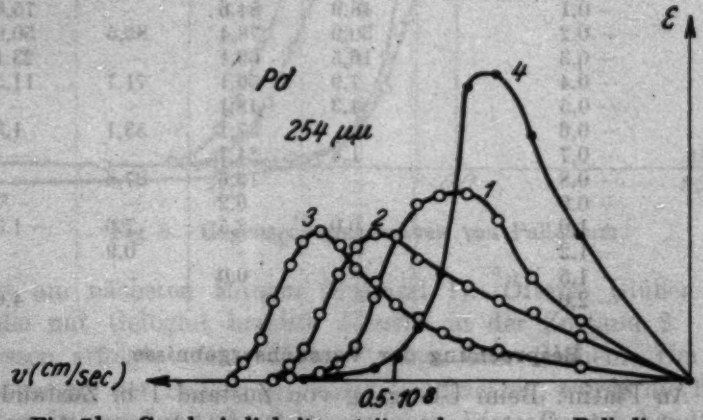


Fig. 7b. Geschwindigkeitsverteilungskurven von Palladium

stimmt mit der Folgerung aus der Einsteinschen Gleichung überein. Weiteres Entgasen der Platinfolie (Zustand 8) läßt die Verteilung wieder schmäler werden, und V_m nimmt wieder ab. Diese Abnahme entspricht dem Zurückwandern der Grenzwellenlänge (vgl. Tab. 1). Wiederbeladung der Folie mit Luft stellt den ursprünglichen Zustand wieder her. Ein Beweis

dafür, daß die Vorbehandlung der Folie durch kurzes Glühen nicht die oberflächlichen Gasschichten beseitigt, sondern nur Verunreinigungen zum Verdampfen bringt. Auch folgt hieraus, daß die Silberschicht an der Anode ihre K.P.D. nicht geändert hat.

Für den Einfluß der Gasbeladung bieten die mittleren Geschwindigkeiten einen besseren Anhaltspunkt als die V_m. Die mittlere Geschwindigkeit $\bar{V}$ ergibt sich aus folgender Überlegung. $I(V)$ sei der lichtelektrische Strom bei der Geschwindigkeit V und $I(s)$ sei der Sättigungsstrom, der die Gesamtzahl der ausgelösten Elektronen mißt, ε sei die Zahl der Elektronen, die eine Geschwindigkeit V haben, dann ist $\bar{V}$ durch folgende Beziehungen gegeben.

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{V_m} \varepsilon V \, dV}{\int_0^{V_m} \varepsilon \, dV}.$$

Da nun

$$\varepsilon = \frac{dI}{dV} \quad \text{und} \quad \int_0^{V_m} \varepsilon \, dV = I(s),$$

so ist

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{V_m} V \, dI}{I(s)}. \tag{2}$$

Der Zähler ist die Fläche, die die Gegenspannungskurve von V_m bis zum Sättigungspunkt einhüllt. Durch Gleichung (2) ist somit $\bar{V}$ sehr einfach gegeben.

Die Ergebnisse für Platin sind aus der Tab. 4 zu ersehen. $\bar{V}$ geht ebenso wie V_m mit der Grenzwellenlänge.

Tabelle 4

	Zustand 1	Zustand 2	Zustand 3
Sättigungsspannung in Volt (K.P.D. Pt/Ag)	0,3	0,6	0,0
$\bar{V}$ in Volt	0,51	0,84	0,70
V_m in Volt	1,4	1,9	1,5
Maß für Grenzwellenlänge „G“	3,0	14,4	4,3

In der Tab. 4 ist die Sättigungsspannung mit angegeben, sie mißt die K.P.D. in Volt. Wir sehen, daß Platin mit Beseitigung der Oberflächenschicht um 0,3 Volt elektropositiver und schließlich bei weiterer Entgasung wieder um 0,6 Volt elektronegativer wird. Hier sei auf die Arbeiten von R. Vieweg (10) und Ph. H. Dowling (11) hingewiesen. Vieweg findet, daß sämtliche Metalle mit der Entgasung elektropositiver werden, bei Dowling dagegen wird Platin mit der Entgasung elektronegativer. Dieser Widerspruch liegt in der verschiedenen Entgasungstechnik der beiden Forscher begründet. Vieweg hatte keinesfalls genügend gutes Vakuum (nur 10^{-4} mm Hg). Dowling hatte sicher ein ausgezeichnetes Vakuum (10^{-7} mm Hg) so gut, daß sein Platin beim schwachen Glühen sofort elektronegativer wurde. Bei Vieweg erreichte die K.P.D. ihr Maximum nicht, während bei Dowling die K.P.D. bereits über ihr Maximum hinweggegangen war.

Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß die K.P.D. über ein Maximum geht, ebenso wie die Grenzwellenlänge, wenn man, wie das bei Schottky (12) zu finden ist, zur Erklärung der K.P.D. die Elektronenkonzentration heranzieht. Zwischen den Austrittsarbeiten und der K.P.D. zweier Metalle besteht dann folgender Zusammenhang

$$e K_{(21)} = h(\nu_{0\,(1)} - \nu_{0\,(2)}). \tag{3}$$

Dabei ist die Thermospannung vernachlässigt, was bei Zimmertemperatur zulässig ist. Demnach ist die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Metalle gleich der negativen K.P.D. multipliziert mit der Elementarladung. Die Gleichung (3) kann man auch aus der Einsteinschen Gleichung ableiten, wenn man annimmt, daß bei gleicher Anode die maximale Gegenspannung für alle Metalle die gleiche ist. Hennings und Kadesch (13) konnten diese Annahme für frisch geschabte Metalloberflächen bestätigen. Aus Gleichung (3) folgt, daß die Austrittsarbeit durch die K.P.D. bedingt ist. Wir können schreiben:

$$h\nu_0 = C - eK\,, \tag{4}$$

wobei C die Arbeit ist, die die Elektronen leisten müssen, um an die Metalloberfläche zu gelangen. C ist für alle Metalle die gleiche. Gleichung (4) zeigt, daß mit Zunahme der Elektronenkonzentration, d. h. mit Zunahme der K.P.D. (gegen einen

gedachten Normalkörper) die Austrittsarbeit kleiner wird. Ebenso kann auch umgekehrt die Zunahme der Austrittsarbeit erklärt werden. Die bei Platin gefundenen Ergebnisse bestätigen diesen Zusammenhang. Gleichung (3) andererseits fordert, daß die maximale Gegenspannung von der Gasbeladung unabhängig ist. Dies ist einigermaßen erfüllt (vgl. Fig. 2). Hier sei außerdem auf die Arbeit von Chr. Aretz (14) hingewiesen, der findet, daß die maximale Gegenspannung von elektrolytisch mit Wasserstoff und Sauerstoff beladenen Metallen von der Gasbeladung unabhängig ist.

Aluminium: Da Aluminium an der Oberfläche sehr stark verunreinigt ist, kann eine einwandfreie Entgasung auch wegen des niedrigen Schmelzpunktes schwer durchgeführt werden. Bei Aluminium macht sich außerdem sehr störend ein negativer Strom bemerkbar, der durch das an der Folie reflektierte Licht an der Anode ausgelöst wird. Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Silberschicht an der Anode ist sehr klein, sie macht sich also immer erst dann bemerkbar, wenn mit hoher Lichtintensität garbeitet werden muß. Bei Aluminium war eine genaue Bestimmung der V_m aus den Gegenspannungskurven nicht möglich. Die mittleren Geschwindigkeiten $\bar{V}$ lassen sich gut abschätzen, wenn man die Fläche, die im Zähler der Gleichung (2) steht, bis zum Schnittpunkt der Gegenspannungskurve mit der Voltachse nimmt, Tab. 5 zeigt, daß wenigstens von Zustand 2 nach Zustand 3 die Parallelität zwischen Geschwindigkeit und Grenzwellenlänge vorhanden ist. Die K.P.D.-Variationen gehen vollkommen mit den Verschiebungen der Grenzwellenlänge, wie das Gleichung (3) verlangt. Zustand 3 fällt mit Zustand 1 wahrscheinlich deshalb nicht zusammen, weil durch die Vorbehandlung der Folie die Oberflächenschicht schon teilweise beseitigt war. Die Ergebnisse sind aus der Tab. 5 zu ersehen.

Tabelle 5

	Zustand 1	Zustand 2	Zustand 3
Sättigungsspannung in Volt (K.P.D.) Al/Ag	1,8	2,0	1,5
$\bar{V}$ in Volt	1,28	1,15	0,90
Maß für Grenzwellenlänge „G“	5,6	7,8	2,4

Palladium: Die mit diesem Metall ausgeführten Versuche sind nur als orientierende zu betrachten. Von einer Besprechung soll daher hier abgesehen werden.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß bei Platin und Aluminium der Zusammenhang zwischen Austrittsgeschwindigkeit und Grenzwellenlänge, wie ihn die Einsteinsche Gleichung fordert, unabhängig vom Gasgehalt erfüllt ist.

2. Die Geschwindigkeitsverteilung ändert sich mit der Entgasung derart, daß sich $\bar{V}$ in demselben Sinne ändert wie V_m.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Hr. Prof. Dr. H. Dember, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Dresden, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule.

Literaturverzeichnis

1) W. Hallwachs, Zusammenfassender Bericht über die lichtelektrischen Erscheinungen. Handbuch der Radiologie **3.** Akademische Verlagsgesellschaft 1916; G. Wiedmann, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektrizität **19.** S. 112. 1922.

2) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. **14.** S. 546. 1912; **15.** S. 637 bis 644. 1913; R. A. Millikan u. W. H. Souder, Phys. Rev. **4.** S. 73. 1914; S. Werner, Arkiv för Mat. Astron. och Fysik **8.** Nr. 27. Upsala 1912.

3) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67.** S. 43. 1922; Zeitschr. für Phys. **33.** S. 63. 1925.

4) F. G. Tucker, Phys. Rev. **22.** S. 578. 1921.

5) O. Koppius, Phys. Rev. **18.** S. 443. 1921.

6) E. Woodruff, Phys. Rev. **26.** S. 655—670. 1925.

7) O. Klemperer, Zeitschr. f. Physik **16.** S. 298. 1923.

8) Ph. D. Chien-Cha, Phil. Mag. **49.** S. 268—272. 1925.

9) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **55.** S. 961. 1914.

10) R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74.** S. 146—170. 1924.

11) Ph. H. Dowling, Phys. Rev. **25.** S. 812. 1925.

12) W. Schottky, Jahrbuch der Radioaktivität **12.** S. 171. 1915.

13) A. E. Hennings u. W. H. Kadesch, Phys. Rev. **7.** S. 147. 1916; **8.** S. 209—220. 1916.

14) Chr. Aretz, Dissertation Münster 1923.

(Eingegangen 5. Januar 1927)

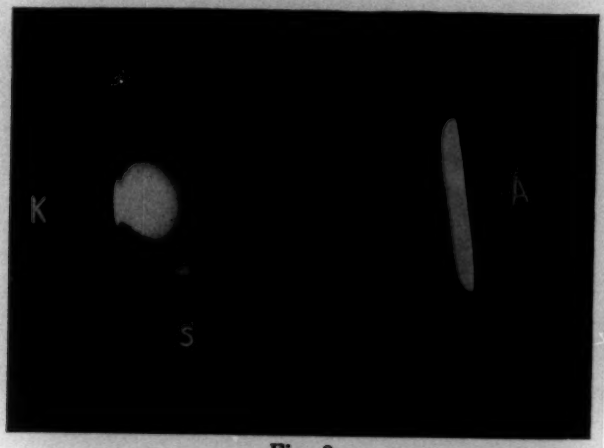


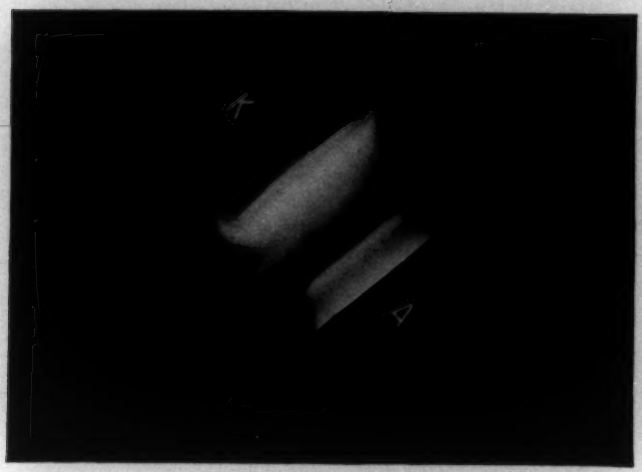
Fig. 3

K = Kathode. A = Anode. Elektrodenentfernung 14,5 mm

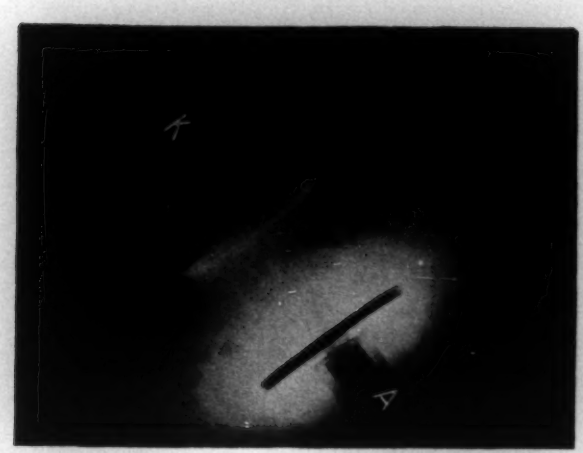
Fig. 4

Stromstärke: $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Elektrodenmaterial: Aluminium. Elektrodenentfernung: 14,5 mm. Gas: Luft. Druck: 1,5 mm Hg

Fig. 5



Stromstärke: $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Amp. Elektrodenmaterial: Aluminium.
Elektrodenentfernung: 14,5 mm. Gas: Luft. Druck: 1,5 mm Hg
Fig. 6



Stromstärke: $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ Amp. Elektrodenmaterial: Aluminium.
Elektrodenentfernung: 14,5 mm. Gas: Luft. Druck: 0,2 mm Hg
Fig. 7

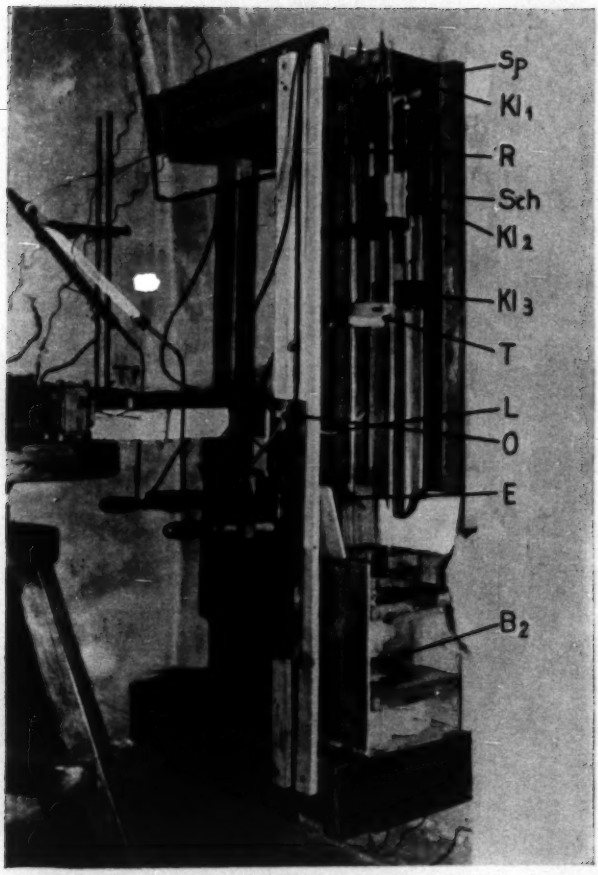


Fig. 1

1927 № 4

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Gitterstruktur und elektrisches Leitvermögen der Mischkristallreihen Au-Cu, Pd-Cu und Pt-Cu*; von *C. H. Johansson und J. O. Linde*

(Hierzu Tafel VII)

Einleitung

Die vorliegende Untersuchung ist eine stetige Fortsetzung unserer früher in diesen Annalen erschienenen Arbeit über die Au–Cu und Pd–Cu Mischkristallreihen.[1]) Aus den Resultaten jener Untersuchungen ging hervor, daß in der Mischkristallreihe Au–Cu die Atome bei und in der Umgebung von 25 At.-Proz. bzw. 50 At.-Proz. Au eine regelmäßige Ordnung einnehmen, vorausgesetzt, daß die Legierungen bei etwa 370° C hinreichend getempert worden sind. Im Gegenfall ist die Atomverteilung statistisch ungeordnet. Die regelmäßige Ordnung gab sich in extra Intensitätsmaxima der Röntgenogramme (Überstrukturlinien) und in erniedrigten elektrischen Widerstandswerten der Legierungen zu erkennen. Die für ungebrochene Mischkristallreihen charakteristische bogenförmige Kurve in dem Widerstand-Konzentrationsdiagramm entspricht also der statistischen Verteilung, während bei Ordnung spitzenförmige Abweichungen mit der Spitze bei 25 bzw. 50 At.-Proz. Au entstehen. Dabei zeigten alle Legierungen im Spitzengebiete Überstrukturlinien, und umgekehrt hatten alle Legierungen, die Überstrukturlinien zeigen, auch erniedrigte Widerstände. In der Reihe Cu–Pd ergab sich ein analoger Zusammenhang zwischen Atomordnung und Leitvermögen. Bei den Proportionen 1 Cu : 1 Au und 1 Cu : 1 Pd war das Ordnen der Komponenten mit dem Übergang in ein tetragonales bzw. kubisch körperzentriertes Gitter verbunden, während 3 Cu : 1 Au auch nach dem Ordnen kubisch-flächenzentriert verblieb. Betreffend übrige Resultate und Diskussionen verweisen wir auf

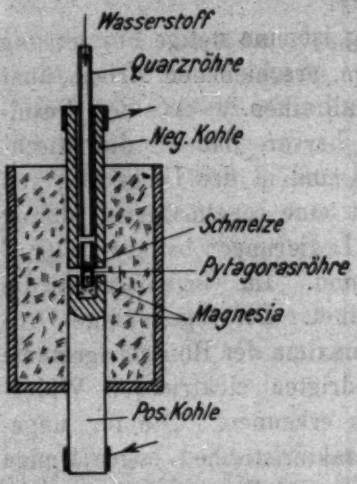
1) C. H. Johannsson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925.

die genannte Mitteilung und gehen hier über, von den neugewonnenen Resultaten zu berichten.

Material und Herstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial sind dieselben Qualitäten von Cu, Au und Pd wie vorher verwendet. Das Platin ist reines Platin von Heraeus von der Art, die zu Thermoelementen benutzt wird.

Zur Herstellung der Legierungen mit Schmelzpunkt unter etwa 1500° C diente ein Vakuumofen mit Silitstäben, der bei späterer Gelegenheit beschrieben werden soll, und zur Herstellung der Pt-reichsten Legierungen ein Lichtbogenofen mit Wasserstoffatmosphäre, dessen Anordnung aus der Fig. 1 hervorgeht.



Elektrischer Lichtbogenofen mit Wasserstoffatmosphäre
Fig. 1

Eine große Schwierigkeit bei der Untersuchung des elektrischen Leitvermögens von Legierungen kommt davon, daß sie sich innerhalb großer Konzentrationsintervalle nicht zu Draht verarbeiten lassen. Bei unserer Arbeit, wo das elektrische Leitvermögen vor allem in den Gebieten mit geordneter Atomverteilung bestimmt werden sollte, kam diese Schwierigkeit besonders zur Geltung. Solche Legierungen sind nämlich sehr hart und spröde und lassen sich gar nicht auswalzen. Diese Schwierigkeit konnte aber hier beseitigt werden, weil die zu untersuchenden Phasen mit geordneter Verteilung nicht direkt bei der Kristallisation aus der Schmelze entstehen, sondern sich erst durch Umwandlung bei tieferen Temperaturen ausbilden. Solche Umwandlungen durch Diffusion im festen Zustand erfordern, auch bei den günstigsten Temperaturen, eine gewisse Zeit und verlaufen mit sinkender Temperatur immer langsamer. Man bekommt daher eine Unterkühlung von dem statistisch ungeordneten Zustand, wenn die Legierungen

von einer Temperatur über dem Umwandlungsgebiet abgeschreckt werden, und die so abgeschreckten Legierungen lassen sich sehr gut zu Draht auswalzen.

Die im Lichtbogenofen hergestellten Legierungen wurden direkt bei einer Temperatur etwas unterhalb des Schmelzpunkts durch Übergießen des glühenden Ofens mit Wasser effektiv abgeschreckt. In dem Vakuumofen war ein effektives Abschrecken nicht möglich. Die dort hergestellten Legierungen wurden nachher in das Temperaturgebiet, wo die Atomanordnung unregelmäßig ist, gebracht und von da abgeschreckt. Dies geschah so, daß die Schmelzstücke mit ihren Tiegelchen in ein am einen Ende zugeschmolzenes Quarzrohr gesteckt wurden. Das Rohr wurde durch einen Gummischlauch mit der Vakuumpumpe verbunden und evakuiert. Das untere Ende mit der Schmelze wurde dann mit Gebläse oder in einem elektrischen Ofen zur erforderlichen Temperatur erhitzt und nachher direkt in kaltes Wasser gesteckt. Bei Temperaturen über 1300° C wurde diese verhältnismäßig weite Quarzröhre durch Außendruck zusammengedrückt, warum die Legierungen direkt in engeren evakuierten Quarzröhren eingeschmolzen wurden.

Sämtliche Legierungen wurden nach dem Auswalzen homogenisiert, d. h. mehrere Stunden im Vakuum erhitzt, und zwar bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt. Das Tempern der fertiggestellten Drähte geschah teils im Vakuumofen, teils nach Einschmelzen in Quarzröhren.

Allgemeines betreffend die Röntgenuntersuchungen

Bei den Aufnahmen wurde teils die Röntgenapparatur und Hochspannungsanlage, welche in voriger Mitteilung beschrieben ist, teils eine neuangelegte Hochspannungsanlage der Techn. Hochschule verwendet. Als Vakuumregulierungsvorrichtung haben wir statt Kapillarleitung ein Ventil verwendet von der Konstruktion derer, die auf den Leyboldschen Stahlpumpen angebracht sind.

Die meisten Aufnahmen sind mit Debye-Scherer-Kamera gemacht. Bei der trigonalen Phase, die in der Reihe Pt–Cu vorkommt, sind jedoch auch einige Aufnahmen nach der Seemann-Bohlinschen Fokusierungsmethode ausgeführt worden, wobei eine Präzisionskamera nach einer Konstruktion

von Phragmén zur Anwendung gekommen ist. Das Präparat war dabei in der Form eines dünn ausgewalzten Bleches.

Bei den Intensitätsberechnungen haben wir die Intensität als Produkt von Strukturfaktor, Kombinationszahl und Lorentzfaktor gesetzt. Dabei haben wir den Lorentzfaktor in der ursprünglichen Form verwendet. Unsere Proben waren nämlich massive, viereckige Stäbe, in denen die Absorption der Röntgenstrahlen größer für kleine als für große Winkel wurde und gewissermaßen von der Lage des Stabes abhängig war. Demgemäß sind die berechneten Werte nur verwendbar, um die relative Intensität von ziemlich naheliegenden Linien zu bewerten. Für unsere Zwecke war aber dies hinreichend, denn die Hauptsache ist eine Schätzung von der Intensität der Überstrukturlinien relativ der der normalen Linien.

Zwischen K_α- und K_β-Linien ist ein Intensitätsverhältnis von 4:1 angenommen. Die Intensitäten der Überstrukturlinien sind unter der Annahme berechnet, daß das Streuvermögen einer Atomart seiner Atomnummer proportional ist. Die Größenordnung der relativen Zahlen ist so gewählt, daß die stärkste Linie die Intensität 1000 bekommt.

Resultate

I. Au–Cu

Zu den, in der Einleitung kurz wiedergegebenen, Resultaten unserer vorigen Mitteilung ist aus der fortgesetzten Untersuchung nur folgendes hinzuzufügen. Eine Legierung mit 50 At.-Proz. Au erhielt nach mehrmaligem Tempern einen Widerstand von $4{,}40 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm, welcher Wert in der Spitze der Widerstands-Konzentrationskurve Kurnakows[1]) liegt. Das Achsenverhältnis dieser Probe, welches vermutlich nur wenig vom Grenzwert der idealen Ordnung abweicht, haben wir aus einer Röntgenaufnahme zu 1,08 ermittelt. Die stereometrische Berechnung, unter Annahme vollständig konstanter „Wirkungsradien" der Atome gab den Wert 1,13. Eine kleine Deformation der „Wirkungssphären" ist daher anzunehmen. Auffallend ist, daß das letzte Sinken des Widerstandes sehr langsam vor sich geht. Wiederholtes Erwärmen und Abkühlen

1) Vergleiche unsere frühere Arbeit a. a. O.

der Legierungen zwischen Zimmertemperatur und einer Temperatur entsprechend statistischer Verteilung scheint eine Beschleunigung des Einordnens zu bewirken.

II. Pd–Cu

Das Widerstandsdiagramm dieser Reihe ist früher von Sedström[1]) bestimmt worden. Er fand Abweichungen von der charakteristischen bogenförmigen Kurve einer ununterbrochenen Mischkristallreihe zwischen 38 und 50 At.-Proz. Pd. Sedström hatte aber seine Legierungen unterhalb 400° C nicht getempert, was erklärt, daß unsere Kurve von seiner bedeutend abweicht. Von Holgersson und Sedström[2]) ist eine röntgenographische Untersuchung ausgeführt, die später

Tabelle 1

Widerstandswerte der Reihe PdCu
Ohmcm · 10^{+6} bei + 18° C

Neu hergestellte Legierungen.				Von Sedström hergestellte Leg.		
At.-Proz. Pd	abgeschreckte, hartgewalzte, nicht geglühte	geglühte b. Schmelzpunkt 2–3 Stunden		At.-Proz Pd	Werte nach S	nachher getemp.
		nicht getemp.	getemp.			
17,0	14,9	11,2	8,1	2,1	—	4,02
19,0	16,2	12,2	9,2	5,4	6,9	6,7
21,0	17,4	13,0	—	6,9	—	7,5
23,0	18,5	13,4	8,8	10,8	11,8	9,1
25,0	19,6	15,9	9,7	14,8	14,8	8,5
26,0	20,4	16,6	11,1	19,4	18,0	(11,6)
28,0	21,6	19,5	15,1	30,8	25,9	24,1
38,0	25,9	30,2	13,7	36,4	29,8	29,0
39,0	28,6	9,7	9,7	39,7	9,4	8,3
40,1	28,5	7,7	7,7	45,5	18,7	8,1
41,1	29,1	6,8	6,8	49,8	9,0	8,1
43,9	26,2	5,6	5,6	51,9	47,7	48,4
47,2	30,1	34,0	5,9	54,4	50,1	46,9
49,9	—	—	40,7	59,3	56,7	51,2
—	—	—	—	70,2	51,0	49,3
0	—	—	2,0	78,4	40,6	40,8
100	—	—	11,0	88,7	28,4	28,7

1) E. Sedström, Einige phys. Eigenschaften met. Mischkristalle. Diss., Stockholm 1924.

2) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75. S. 143. 1924.

von uns[1]) komplettiert und berichtigt worden ist. Es geht daraus hervor, daß in den Legierungen mit anormal kleinen Widerständen eine kubisch-körperzentrierte Phase auftritt, wo

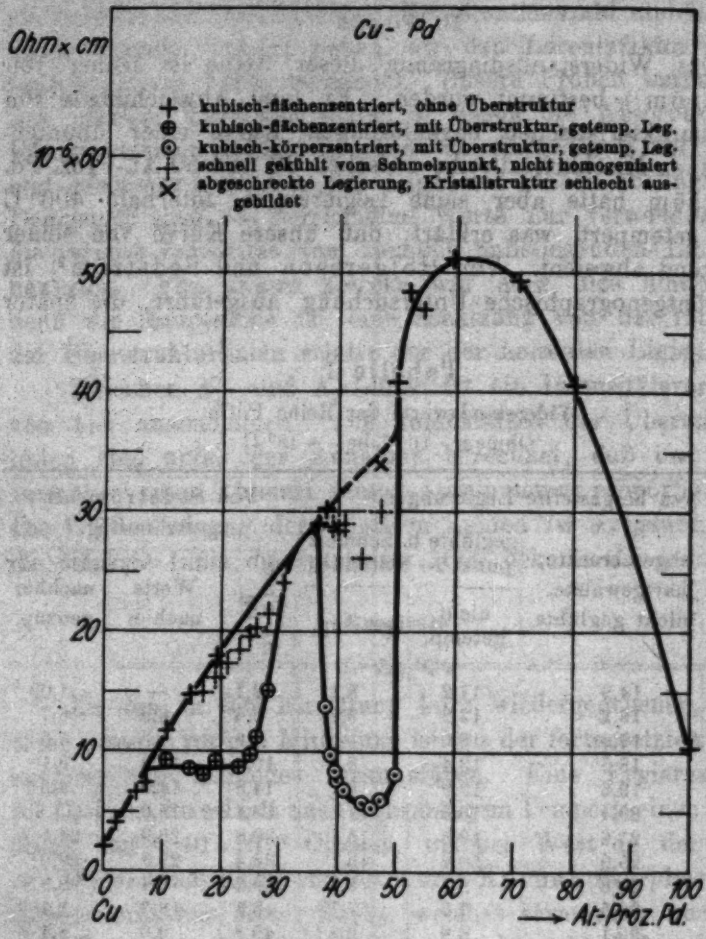


Fig. 2

die Komponenten regelmäßig verteilt sind, indem sie je eins von zwei ineinander gestellten, einfach kubischen Gittern besetzen.

Diese früheren Untersuchungen beziehen sich nur auf das 50 Proz.-Gebiet. Wir haben jetzt die Mischkristallreihe auch

1) C. H. Johannsson u. J. O. Linde, a. a. O.

bei anderen Konzentration untersucht. Die von uns dabei gefundenen Widerstandswerte sind in der Tabelle 1 und in den Diagramm Fig. 2 angegeben. Es geht aus dem Diagramm sogleich hervor, daß außer bei 1 Cu:1 Pd auch bei 3 Cu:1 Pd Legierungen mit anormal kleinen Widerständen zu bekommen sind.

50 At.-Proz.-Gebiet

Der Verlauf der Kurve zwischen 38 und 50 At.-Proz. Pd ist in der Tat sehr interessant und es scheint uns möglich aus ihr, zusammen mit den Resultaten der Strukturuntersuchung, wichtige Schlüsse über die Atomsubstitution zu ziehen. Das Ausbleiben des körperzentrierten Gitters bei Pd-Konzentrationen über 50 At.-Proz. ist wohl so zu deuten, daß die Pd-Atome in diesem Gitter die Cu-Atome nicht substituieren können. Demgemäß sollte von den beiden einfachen kubischen Gittern, die das Körperzentrierte aufbauen, das eine ungemischt mit Cu besetzt sein. Knüpfen wir jetzt die Höjendahlschen[1]) Anschauungen über die elektrische Leitfähigkeit in Metallen und Borelius'[2]) Darstellung von dem Verlauf bei den Mischkristallen an, so ergibt sich als Folgerung eine Möglichkeit zur Erklärung der niedrigen Widerstandswerte zwischen 38 und 50 At.-Proz. Pd. Wenn nämlich, wie hier nach dem Gesagten gelten soll, Geraden oder Ebenen im Gitter vorhanden sind, die nur die eine Atomart enthalten, kann gemäß dieser Theorie das Leitvermögen einer Legierung sehr gut werden, und zwar von der Größenordnung des der reinen Metalle. Der Unterschied im Verlaufe der Widerstandskurven bei der Atomproportion 1:1 der beiden Reihen Au–Cu und Pd–Cu sollte also seinen Grund darin haben, daß in der ersteren Reihe, wo die Widerstandskurve eine symmetrische Spitze zeigt, die beiden Atomarten einander gegenseitig vertreten können, während in der letzteren nur die Cu-Atome als vikariierende Atome im geordneten Gitter auftreten können.

Für die oben gemachte Annahme spricht auch eine Beobachtung bei der Herstellung von Cu–Pd-Legierungen mit geordneter Atomverteilung. Es ist zwischen etwa 39 und

1) K. Höjendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.
2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 77. S. 109. 1925.

45 At.-Proz. Pd nicht nötig, ein Tempern auszuführen, denn auch bei einer mäßigen Abkühlungsgeschwindigkeit scheidet sich die geordnete Phase aus, während bei höheren Pd-Konzentrationen (45—50 At.-Proz.) eine besondere Wärmebehandlung erforderlich wird. Mit Rücksicht auf die gemachte Folgerung, daß im geordneten Gitter das eine einfache Kubusgitter nur von Cu-Atomen aufgebaut sein muß, wird verständlich, daß bei genau 1 Cu : 1 Pd oder bei naheliegenden Konzentrationen das Einordnen der Atome schwieriger vor sich geht als bei größerem Kupferüberschuß, denn im vorigen Falle muß die Ordnung vollständig oder beinahe vollständig sein, um überhaupt einzutreffen. Gleichzeitig wird verständlich, daß Sedström, dessen Legierungen verhältnismäßig schnell gekühlt wurden, bei 40 At.-Proz. Pd an ein spitzenförmiges Widerstandsminimum glauben konnte. Er bekam nämlich bei 39,7 Proz. Pd einen kleineren Widerstandswert als bei 45,5 Proz. Pd und wurde in dieser Auffassung noch mehr dadurch gestützt, daß die Legierungen um 40 At.-Proz. Pd sehr spröde waren.

Von allen den in diesem Gebiete zur Ermittlung des Widerstandsdiagramms benutzten Legierungen haben wir auch Röntgenaufnahmen gemacht. Sie bestätigen ohne Ausnahme die Resultate der vorigen Untersuchung und es ist daher nur folgendes zuzufügen.

Im Grenzgebiet bei etwa 38 At.-Proz. Pd bekommt man, wenn die Legierungen nach Tempern bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt relativ langsam abgekühlt werden, bald ein zweiphasiges Kristallkonglomerat, bald nur die körperzentrierte Phase, ohne daß die Abkühlungsbedingungen wesentlich verschieden gewesen sind. Werden die Legierungen nach dem Tempern bei hoher Temperatur effektiv abgeschreckt und nachher bei etwa 400° C getempert, bekommt man nur die körperzentrierte Phase. Die Röntgendiagramme geben dabei in ersterem Falle Linien, die aus großen Interferenzflecken, entsprechend großen Kristalliten gebildet sind, während in letzterem Falle die Linien stetig geschwärzt sind und also die Kristallite klein sind. Vermutlich geschieht das Ordnen der Komponenten in ersterem Falle unter Umkristallisation an dem Umwandlungsgebiet.

Die nach Tempern bei hohen Temperaturen abgeschreckten Legierungen im Gebiete 38—50 At.-Proz. Pd deuten kubisch-flächenzentriertes Gitter an. Die Linien werden aber sehr lückenhaft und besonders in der Nähe von 50 Proz. treten nur einzelne Flecken hervor, was wohl darin seinen Grund hat, daß sich die Hauptmasse der Legierungen in einem halb amorphen Zwischenzustand befindet.

25 At.-Proz.-Gebiet

Nach der Tab. 1 und Fig. 2 sind in diesem Gebiete Widerstandserniedrigungen zwischen etwa 10 und 30 At.-Proz. Pd durch Tempern zu bekommen. Die Röntgenaufnahmen der Legierungen mit erniedrigten Widerständen zeigen, daß die Atomverteilung geordnet ist, indem außer den normalen Linien des kubisch-flächenzentrierten Gitters noch einige schwache Linien auftreten, wie aus dem in Taf. VII, Bild 1 reproduzierten Diagramme von einer Legierung mit 19,0 At.-Proz. Pd ersichtlich ist. Die Tab. 2 betrifft diese Legierung mit 19,0 At.-Proz. Pd. Die Indizes der Überstrukturlinien, die bei einer Atomverteilung gemäß der Fig. 3 auftreten müssen, werden hier angegeben. Es geht aus der Tabelle hervor, daß die ausgemessenen Extralinien zur Lage und Intensität die angenommene Verteilung gut satisfiieren. Sie ist dieselbe wie die bei 25 At.-Proz. Au in der Au–Cu-Reihe gefundene und betreffend die Berechnung von Lagen und Intensität weisen wir auf diese Arbeit[1]) hin. Noch bei einer Aufnahme mit nur 10,8 At.-Proz. Pd waren die meisten Überstrukturlinien sichtbar, trotz des verhältnismäßig kleinen Unterschieds in dem Streuvermögen der beiden Metalle.

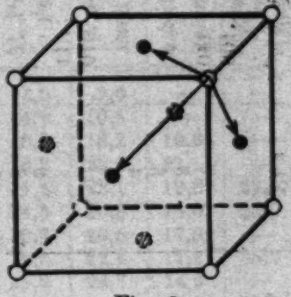


Fig. 3

Charakteristisch für die Legierungen in diesem Gebiete ist ihre geringe Neigung, in den geordneten Zustand überzugehen, besonders in der Nähe von 25 At.-Proz. Pd. Es ist erst nach wiederholtem und langem Tempern uns gelungen, die eingezeichneten niedrigen Widerstände zu erhalten.

1) C. H. Johansson und J. O. Linde, a. a. O.

Tabelle 2

CuPd 19,0 At.-Proz. Pd. Kupferstrahlung

S	$\sin\varphi$	Normale Linien		Überstruktur		$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i^2}$		Intensität		
cm	(korr.)	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
—	—			001	1			6	37	—
3,22	0,2975			011	2	0,210		12	37	s s
3,52	0,326	111 β	3				0,188	8	250	m
3,90	0,3615	111	3			0,209		8	1000	st
4,08	0,3785	002 β	4				0,189	6	141	m
4,51	0,418	002	4			0,209		6	562	st
5,04	0,4655			012	5	0,2085		24	30	s
5,60	0,514			112	6	0,2095		24	25	s
5,82	0,533	022 β	8				0,1885	12	141	m
6,53	0,592	022	8			0,2095		12	562	st
6,98	0,627	113 β	11				0,189	24	205	m
				003	9			6		
				122		0,209		24	21	
7,35	0,656	222 β	12				0,1895	8	63	s
				013	10	0,2075		24	15	
7,88	0,6945	113	11			0,2095		24	818	s st
8,30	0,7245	222	12			0,209		8	250	st
8,78	0,7565			023	13	0,210		24	11	s
		004 β	16				0,189	6	36	
9,20	0,783			123	14	0,209		48	21	s
9,87	0,8235	133 β	19				0,189	24	119	m
10,13	0,838	004	16			0,2095		6	142	st
10,25	0,844	024 β	20				0,189	24	113	m
10,60	0,8625			014	17	0,209		24	9	s
				114	18			24		
11,20	0,8915			033		0,210		12	12	s
11,72	0,914	133	19			0,2095		24	474	s st
11,85	0,9265	224 β	24				0,1895	24	94	m
12,35	0,938	024	20			0,210		24	450	s st
13,15	0,962			124	21	0,210		48	14	s s
		511 β						24		
14,04	0,988	333 β	27				0,189	8	111	m
				233	22	0,2095		24	7	

III. Pt–Cu

Die früheren Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen dieses Systems umfassen nur kleinere Konzentrationsgebiete. Von Barus[1]) sind einige Legierungen mit kleinen und großen Pt-Konzentrationen untersucht worden. Seine Werte für die zwei Pt-reichen Legierungen mit 90,4 bzw. 94,4 At.-Proz. Pt sind in dem Widerstand-Konzentrationsdiagramme (Fig. 4) und in Tab. 3 neben dem unsrigen eingezeichnet. Sedström[2]), der die Reihe an der Kupferseite untersucht hat, gelang es nicht Legierungen mit höherem Pt-Gehalt als etwa 40 At.-Proz. zu bearbeiten. Er neigte der Ansicht zu, daß das Gebiet zwischen etwa 10 und 20 At.-Proz. Pt

Tabelle 3

Widerstandswerte der Reihe $PtCu^*$

Ohmcm · 10^{+6} bei $+18^0$ C

Neu hergestellte Legierungen.					Von Sedström hergestellte Leg.			
At.-Proz. Pt	abgeschr., hartgewalzte, n. geglühte	geglühte beim Schmelzpunkt 2—3 Stunden			At.-Proz. Pt	Werte nach S	nachher getemp.	abgeschr. von 1000° C
		nicht getemp.	getemp.	allg.				
12,5	—	—	19,4		2,0	5,6	—	—
35,0	61,0	68,0	—		4,9	10,5	—	—
41,0	85,2	67,0	48,6		8,2	18,2	19,6	—
45,0	—	—	39,5	47,5[3])	10,2	22,9	21,1	—
49,8	—	—	18,9		11,4	22,1	19,8	22,6
50,0	81,9	19,5	19,5		14,5	20,8	18,0	26,0
50,0	92,8	25,6	18,6		16,7	20,5	17,9	—
52,0	93,4	—	21,2		19,5	22,4	17,2	35,7
55,0	92,6	32,1	27,4	47,2[4])	21,9	24,7	14,9	—
60,0	79,4	37,0	—		24,8	39,8	14,7	43,5
60,9	75,3	36,9	33,7		26,1	52,0	40,3	—
64,9	69,3	44,1	41,0		29,7	64,6	59,4	56,8
70,0	67,2	46,0	40,5		39,9	74,8	50,9	73,3
75,0	92,0	84,9	58,7		Nach Barus:			
100,0	—	—	10,5					
					90,4	50,6	—	—
					94,4	23,6	—	—

1) Barus, Sill. Amer. Journ. Science 36. S. 427. 1888.

2) E. Sedström, a. a. O.

3) abgeschreckt von 700° C. Neues kubisches Gitter.

4) „ „ 900° C. Trigonal mit c nur halb so groß, als wenn der Widerstand gleich $27{,}4 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm ist.

zweiphasig sei. Es wird aus dem folgenden ersichtlich werden, daß die eigentümliche Form der Widerstandskurve in Wirklichkeit eine andere Ursache hat.

Wir haben nun teils die von Sedström hergestellten Legierungen, die weiter getempert worden sind, teils neue

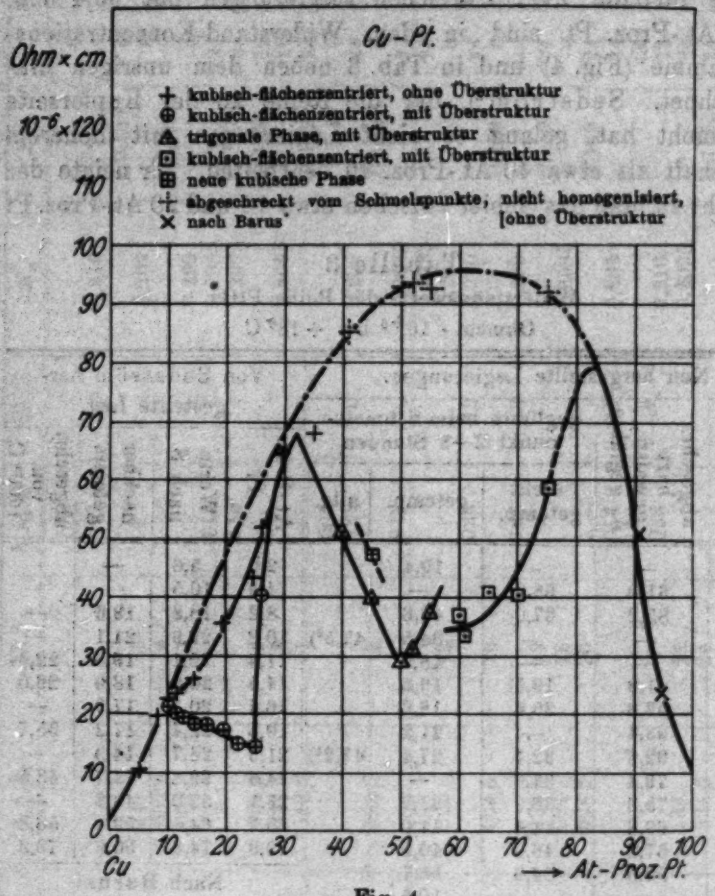


Fig. 4

Legierungen im mittleren Konzentrationsgebiete, deren Herstellung in Drahtform nach dem oben beschriebenen Verfahren gelungen ist, auf Widerstand und Struktur untersucht. Die von Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt abgeschreckten Legierungen geben eine Widerstandskurve von normaler Bogenform. Die langsam gekühlten Legierungen liegen bei kleinen

und großen Pt-Konzentrationen sowie auch um etwa 30 Proz. nahe dieser Kurve. Um 25 Proz. und um 50 Proz. erscheinen dagegen ausgedehnte Gebiete mit kleinen Widerständen und geordneten Atomstrukturen, die jetzt näher beschrieben werden sollen.

50 At.-Proz.-Gebiet

Das Konzentrationsintervall, beiderseits 50 Proz., in dem Legierungen mit erniedrigten Widerständen zu bekommen sind, ist auffallend weit. Im Vergleich mit den Verhältnissen bei Au–Cu und Pd–Cu sind die Legierungen dadurch ausgezeichnet, daß die Neigung zum Einordnen der Atome (mit entsprechender Widerstandsverminderung) sehr ausgeprägt ist. Die höchsten Widerstandswerte zwischen 40 und 75 At.-Proz. Pt von etwa $90 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm waren demgemäß nur durch ein überaus kräftiges Abschrecken bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt zu bekommen. Andernfalls bekam man verhältnismäßig kleine, von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von dem Tempern bei niedrigen Temperaturen abhängige Widerstandswerte. Nach langsamer Abkühlung und Tempern bei etwa 400° C ergab sich dabei zwischen 40 und 55 At.-Proz. Pt eine trigonale Phase, und zwischen 60 und 75 At.-Proz. Pt eine kubische Phase mit einer Atomanordnung entsprechend der von Tammann für die Prop. 1 : 1 als „normale Verteilung mit bestmöglicher Durchmischung" angegebenen. Bei 45,0 At.-Proz. Pt haben wir durch Tempern und Abschrecken von etwa 700° C noch eine neue Phase aufweisen können. Die verschiedenen Phasen werden unten je für sich besprochen.

1. Die Phase mit statistischer Verteilung

Die Legierungen mit den höchsten Widerstandswerten, die in der Fig. 4 mit gestrichelten Kreuzen bezeichnet sind, zeigen kubisch-flächenzentriertes Gitter ohne extra Maxima, was auf eine statistische Verteilung der beiden Atomarten hinweist. Die Röntgendiagramme dieser Legierungen sind nicht besonders gut, was nicht zu wundern ist, da die Drähte bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt (1450° bis 1650° C) abgeschreckt worden sind. Homogenisierte und bei 1350° C abgeschreckte Legierungen gaben Widerstände, die bei

etwa $70 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm lagen. Auch bei diesen waren keine Überstrukturlinien zu sehen.

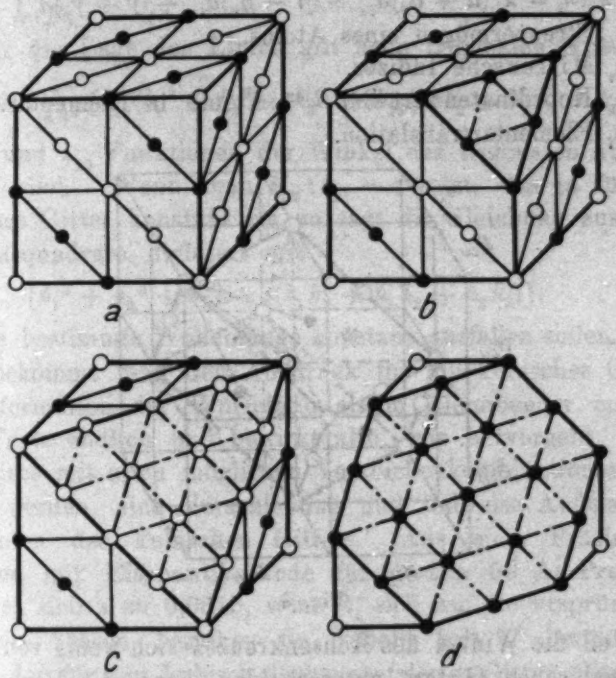
2. Die trigonale Phase

Das Debye-Scherrer-Diagramm einer Legierung mit 50 At.-Proz. Pt ist in Taf. VII, Bild 2a reproduziert. Daraus geht sofort hervor, daß in Analogie mit den Verhältnissen bei Au–Cu, das kubisch-flächenzentrierte Gitter der Komponenten, das in Legierungen mit statistisch ungeordneter Verteilung noch besteht, durch das Tempern in einen ganz neuen Gittertypus übergegangen ist. Die kräftigen Linien entsprechen aber hier nicht wie bei Au–Cu einer tetragonalen sondern einer trigonalen Kristallstruktur.

Dies Entstehen eines nichtkubischen Gitters aus zwei kubisch-kristallisierenden Komponenten ist hier wie dort ein derartiges Ordnen der Komponenten zuzuschreiben, daß das Gitter sich nicht mehr in irgendeine kubische Symmetrieklasse einordnen läßt, wenn die beiden Atomarten als ungleichwertig betrachtet werden. Bekanntlich kann das kubisch-flächenzentrierte Gitter als kubische „dichteste Kugelpackung" betrachtet werden, wo die Ebene dichtester Packung senkrecht zur Körperdiagonale und also parallel der (111)-Ebenen liegen. Nimmt man jetzt an, daß bei der Atomproportion 1 Pt : 1 Cu die Ebenen senkrecht einer bestimmten Würfelkörperdiagonale jede nur mit einer von den Komponenten besetzt sind, und zwar so, daß jede zweite Ebene von Cu-Atomen und jede zweite von Pt-Atomen aufgebaut ist, bekommt man eben eine Anordnung mit trigonaler Symmetrie (vergleiche Fig. 5). Wegen der verschieden großen „Wirkungssphären" der Komponenten hat man eine Deformierung des Kubus zu erwarten und dabei soll, wie eine stereometrische Betrachtung sofort zeigt, die Würfelkörperdiagonale senkrecht zu den besprochenen Ebenen, die nur mit einer Komponente besetzt sind, verkürzt werden. Eine Kontrolle dieser gittersymmetrisch und stereometrisch gegründeten Modelle hat man in den Überstrukturlinien, die entstehen sollen, weil das Streuvermögen der Komponenten verschieden ist. In der Tat zeigen die Diagramme außer den normalen Linien des trigonalen Gitters alle die berechneten Überstrukturlinien, und nur diese. Die beobachteten Inten-

sitäten sind auch in bester Übereinstimmung mit den berechneten.

Wenn die Koordinatenachsen des ursprünglichen kubischen Gitters, die nach der Deformation natürlich nicht mehr senkrecht zueinander sind, beibehalten werden, enthält die Elementarzelle 32 Atome (vergleiche Fig. 5a). Die kleinste mögliche Elementarzelle bei der gegebenen Atomverteilung ist freilich



Cu–Pt. 50 At.-Proz. Pt. Trigonale Phase. *b*, *c* und *d* die Atomanordnung in drei aufeinanderfolgenden Oktaederebenen

Fig. 5

ein körperzentriertes Rhomboeder, wo die Basis nur zwei Atome enthält. Um aber einen bequemeren Vergleich der hier vorliegenden Struktur mit der kubischen zu machen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden wird, haben wir bei der folgenden Berechnung der Intensitäten es für zweckmäßig befunden, eine rhomboedrische Translation mit 8 Atomen in Elementarkörpern gemäß Fig. 6 zu benutzen. (Die in Figur gezeichnete Atomverteilung der Komponenten gilt nicht diesem Fall.) Die Trans-

lation kann nämlich für die Berechnung beider Strukturen benutzt werden und die Resultate werden so am besten vergleichbar.

Für die Berechnung des Strukturfaktors gilt

$$S = \left| \sum_{k=1}^{n} \Phi_k \cdot e^{i\varrho_k} \right|^2$$

$$\varrho_k = \pi[(\alpha - \alpha_0) \cdot r_{kx} + (\beta - \beta_0) r_{ky} + (\gamma - \gamma_0) r_{kz}] \cdot$$

$$2\pi h_i = \pi[(\alpha - \alpha_0) a_{ix} + (\beta - \beta_0) a_{iy} + (\gamma - \gamma_0) a_{iz}]$$

Φ_k Streuvermögen eines Atoms,
h_i Millersche Indizes,
r_k Koordinatenwert der k^{ten} Atome in Elementarzelle,
a_i Elementartranslation.

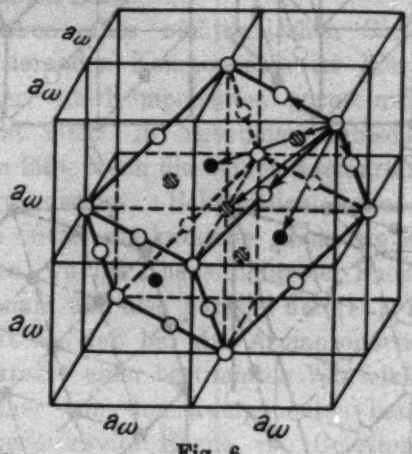


Fig. 6

Weil die Winkel des Achsenkreuzes sich wenig von denen eines kubischen Gitters unterscheiden, kann die Berechnung der Intensitäten ohne größere Fehler so ausgeführt werden, als ob das Gitter kubisch wäre. Es ergibt sich dann für die Koordinaten der Atomlagen

Cu: $(0, 0, 0)$ $\left(a_w, \frac{a_w}{2}, \frac{a_w}{2}\right)$ $\left(\frac{a_w}{2}, a_w, \frac{a_w}{3}\right)$ $\left(\frac{a_w}{2}, \frac{a_w}{2}, a_w\right)$,

Pt: (a_w, a_w, a_w) $\left(0, \frac{a_w}{2}, \frac{a_w}{2}\right)$ $\left(\frac{a_w}{2}, 0, \frac{a_w}{2}\right)$ $\left(\frac{a_w}{2}, \frac{a_w}{2}, 0\right)$

und nach Einsetzen

$$S = |[A + B \cdot e^{\pi i(h_1 + h_2 + h_3)}][1 + e^{\pi i(h_2 + h_3)} + e^{\pi i(h_1 + h_3)} + e^{\pi i(h_1 + h_2)}]|^2,$$

wenn für Cu $\Phi_k = A$ und für Pt $\Phi_k = B$ gesetzt wird.

Man bekommt daraus

1. h_i gemischt $S = 0$,
2. h_i gerade $S = 16(A + B)^2$,
3. h_i ungerade $S = 16(A - B)^2$.

Fall 2 entspricht eben den normalen Interferenzmaxima, während 3. den Strukturfaktor der Überstrukturlinien gibt. Die letzteren werden natürlicherweise identisch gleich Null, wenn $A = B$.

Für die Lage der Linien gilt beim trigonalen Gitter

$$\sin^2\varphi = \frac{\lambda^2}{4a^2}[k_{11}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + k_{12}(h_1h_2 + h_1h_3 + h_2h_3)],$$

wo k_{11} und k_{12} Funktionen der Winkel des trigonalen Achsenkreuzes sind. Wenn man $k_{12} : k_{11} = \varepsilon$ setzt, das ja für ein gegebenes Gitter konstant ist, so sagt die Gleichung aus, daß die Sinusquadrate, dividiert mit

$$[h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \varepsilon(h_1h_2 + h_1h_3 + h_2h_3)],$$

für eine bestimmte Wellenlänge konstant ausfallen sollen. Für $\varepsilon = 0$ bekommt man den Ausdruck für ein kubisches Gitter. Die Deformation der Würfel zu einem Rhomboeder machen die ε-Werte endlich und bewirkt also, wie hervorgeht, wenn die Indizes mit allen möglichen Vorzeichenkombinationen eingesetzt werden, eine Verschiebung und teilweise Aufspaltung der Linien des kubischen Gitters. Aus einer Präzisionsaufnahme mit Eisenantikathode für gerade 50 At.-Proz. Pt berechnet sich ε zu 0,0315, wenn h_i sich auf die ursprünglich kubischen Achsen beziehen (in Tabelle mit h_i' bezeichnet). Anstatt der für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter charakteristischen Quadratensummen 3; 4; 8; 11; 12; 16; 19; 20; 24, ... usw. bekommt man dann die Summen 2,969; 3,095; 4,000; 7,874; 8,126; 10,843; 10,969; 11,221; 11,874; 12,378; 16,000; 18,717; 19,095; 19,473; 19,748; 20,252; 23,622; 23,874; 24,630 . . . . usw. Analog ergeben sich für die Überstrukturlinien anstatt 3:4; 11:4; 19:4; 27:4; 35:4 . . . . usw. die Werte 0,774; 2,711; 4,774; 6,837; 6,960; 8,648 . . . . usw.

In den Tabellen 4 und 5, die sich auf Legierungen mit trigonaler Struktur beziehen, sind sowohl die Indizes entsprechend 8 Atomen (mit $h_1h_2h_3$ bezeichnet) in der Elementarzelle, als auch die Indizes entsprechend 32 Atomen eingeführt

Tabelle 4

CuPt 50,0 At.-Proz. Pt. Trigonales Gitter. Eisenstrahlung

S'	sin φ	Normale Linien			Überstruktur			sin $\varphi : \sqrt{\Sigma'}$		Intensität		
cm	(korr.)	$<h_1 h_2 h_3>$	$<h_1' h_2' h_3'>$	Σ'	$<h_1 h_2 h_3>$	$<h_1' h_2' h_3'>$	Σ'	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
2,25	0,204					$11\bar{1}\beta$	0,774		0,232	2	70	s
2,47	0,225				111	111	0,774	0,256		2	280	m
4,09	0,3795					$11\bar{3}\beta$	2,711		0,2305	6	55	s
			$11\bar{1}\beta$	2,969					0,2305	6	334	m
4,33	0,4015		111β	3,095						2		
4,54	0,4205				$11\bar{1}$	$11\bar{3}$	2,711	0,2555		6	229	m
4,73	0,438	002	$11\bar{1}$	2,969				0,2545		6	1000	s st
4,83	0,447	222	111	3,095				0,2555		2	333	st
4,99	0,461		002β	4,000					0,2305	6	188	s
5,56	0,511	022	002	4,000				0,2555		6	750	s st
6,12	0,558				113	$33\bar{1}$	4,774	0,2555		6	133	s
7,25	0,648		$02\bar{2}\beta$	7,874					0,231	6	94	s s
					133	115	6,837			6		
7,46	0,664				333	333	6,960	0,253		2	124	s
8,15	0,714	$02\bar{2}$	022	7,874				0,2545		6	375	st
8,31	0,725	224	022	8,126				0,2545		6	378	st
8,64	0,7475				$11\bar{3}$	$15\bar{3}$	8,648	0,2545		12	71	m
			$11\bar{3}\beta$	10,84					0,231	6	203	m
8,86	0,762		$1\bar{1}3\beta$	10,97						12		
9,01	0,772		113β	11,22					0,2305	6	68	s
9,36	0,793		222β	11,87					0,2305	6	63	s
9,60	0,8075		222β	12,38					0,2295	2	21	s s
9,84	0,822				$11\bar{3}$	$33\bar{5}$	10,59	0,253		6	59	s
		$22\bar{2}$	$11\bar{3}$	10,84						6		
10,19	0,841	204	$1\bar{1}3$	10,97				0,255		12	818	s st
10,44	0,854	244	113	11,22				0,255		6	273	st
10,86	0,8755	004	$22\bar{2}$	11,87				0,2545		6	250	st
						$55\bar{3}\beta$	14,71			6		
11,10	0,887					$73\bar{1}\beta$	14,84		0,231	12	32	s s
11,24	0,893	444	222	12,38				0,254		2	88	m
11,47	0,903				133	117	12,96	0,254		2	50	m

Tabelle 5

Cu–Pt 50,0 At.-Proz. Pt

Trigonales Gitter. Präzisionsaufnahme mit Fokusierungskamera. Kupferstrahlung

S	$\sin\varphi$	Normale Linien			Überstruktur			$\sin\varphi\sqrt{\Sigma'}$		Intensität		
cm		$<h_1 h_2 h_3>$	$<h_1' h_2' h_3'>$	Σ	$<h_1 h_2 h_3>$	$<h_1' h_2' h_3'>$	Σ'	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
3,88	0,7018	004	$22\bar{3}$	11,87				0,2037		6	250	st
3,76	0,7067					$\bar{3}55\,\beta$	14,71		0,185	6	32	s s
						$\bar{1}37\,\beta$	14,84			12		
3,55	0,7157	444	222	12,38				0,2034		2	83	m
3,38	0,7246				$\bar{1}33$	$11\bar{7}$	12,65	0,2037		6	50	st
3,05	0,7359		004 β	16,000	335	$1\bar{5}5$	13,08	0,2039	0,1840	6	97	st
					115	$\bar{3}55$	14,71			6		
6,80	0,7842				135	$\bar{1}37$	14,84	0,2041		12	129	st
6,50	0,7959		$13\bar{3}\,\beta$	18,72					0,1840	12	79	s
5,92	0,8157	044	004	16,000				0,2039		6	187	st
5,55	0,8282		024 β	20,25					0,1840	12	75	s
5,05	0,8444				355	$33\bar{7}$	17,15	0,2039		6	38	s
4,03	0,8754				$13\bar{3}$	$15\bar{7}$	18,46	0,2037		12	68	m
3,81	0,8815	$20\bar{4}$	$13\bar{3}$	18,72				0,2037		12	316	st
3,47	0,8909	226	$\bar{1}33$	19,10				0,2038		6	158	m
—	—				555	555	19,34	—		2	12	—
3,20	0,8981	446	133	19,47				0,2035		6	158	m
2,88	0,9062	$22\bar{4}$	$02\bar{4}$	19,75				0,2039		12	300	st
2,45	0,9173	246	024	20,25				0,2038		12	300	st
2,17	0,9233				$1\bar{1}5$	$3\bar{5}7$	20,52	0,2038		12	62	s

und mit $h_1' h_2' h_3'$ bezeichnet. Diese letzteren haben wir daher eingeführt, weil sie den Zusammenhang des Gitters mit dem kubisch-flächenzentrierten klarmachen. Von den übrigen Bezeichnungen in den Tabellen bedeutet S bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen die direkt gemessenen Linienabstände zweier symmetrischer Linien, und bei der Präzisionsaufnahme die Abstände der Linien von einer Kante des Filmes. $\sum'$ bedeutet die Summen der quadratischen Form, welche für die normalen Linien und die Überstrukturlinien je für sich eingeführt sind. Das Zeichen $< >$ um den Indizes soll andeuten, daß die hingeschriebene Indizeskombination alle gleichwertigen Kombinationen einschließt. Schließlich sind unter Intensität die Kombinationszahlen und die berechneten und geschätzten Intensitäten wiederzufinden. Aus den Tabellen geht hervor, daß alle die berechneten Linien wenigstens als K_α-Linien erscheinen und innerhalb der Fehlergrenzen in richtige Lage kommen, wie dies aus der Konstanz des Quotienten $\sin \varphi : \sqrt{\Sigma'}$ ersichtlich ist. Die schwächsten K_β-Linien sind nicht mit sichtbarer Stärke vorhanden. Sämtliche observierte Linien fügen sich in das berechnete Schema ein.

Die Legierung mit 55,0 At.-Proz. Pt mit dem niedrigsten Widerstande zeigte einen ε-Wert, der nur unbedeutend von dem der 50prozentigen Probe abweicht. Wir haben indessen diese Probe bei 900° C getempert und von dieser Temperatur durch Überführen in kaltes Wasser effektiv abgeschreckt. Der Widerstand war dabei bedeutend erhöht, wie aus der Tab. 3 zu sehen ist. Im Röntgenbild zeigte die so behandelte Probe das trigonale Gitter mit sehr verkleinertem Wert der Konstante ε. Es ergab sich $\varepsilon = 0{,}014$. Die Überstrukturlinien waren alle die für die trigonale Verteilung berechneten und waren von bemerkenswert starker Intensität.

Es mag weiter erwähnt werden, daß die Intensitäten von Überstrukturlinien von der Behandlungsweise der Präparate stark abhängig sind. Werden die natürlichen Ebenen einer Probe durch Walzen oder in anderer Weise zerstört, erleiden die Überstrukturlinien viel größere Intensitätserniedrigung als die normalen Linien. Bei Vergleichung der Intensitäten bei verschiedenen Konzentrationen muß man daher auch die Behandlungsweise der Präparate berücksichtigen.

Tabelle 6

Cu–Pt 60,9 At.-Proz. Pt. Eisenstrahlung

S	$\sin\varphi$	Normale Linien			Überstruktur			$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i'^2}$		Intensität		
cm	korr.	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
2,38	0,216				111	111	0,75	0,250		8	209	s
4,23	0,892		111 β	3					0,2265	8	250	st
4,45	0,4125				11$\bar{1}$	113	2,75	0,249		24	172	m
4,67	0,4325	002	111	3				0,250		8	1000	s st
4,90	0,453		200 β	4					0,2265	6	141	m
5,29	0,4975					333 β	4,75		0,228	6	25	s s
5,42	0,499	022	200	4				0,2495		6	562	st
5,93	0,5425				113	133	4,75	0,249		24	99	m
6,58	0,596					333 β 511 β	6,75		0,2275	8	28	s s
7,16	0,641		220 β	8					0,227	12	141	m
7,80	0,652				133	333 511	6,75	0,251		8 24	93	s
8,10	0,710	224	220	8				0,251		12	562	st
8,55	0,741				1$\bar{1}$3	531	8,75	0,250		48	108	m
8,75	0,7545	204	113 β	11					0 2275	24	205	m
9,27	0,7875		222 β	12					0,2275	8	68	s
9,85	0,822				11$\bar{3}$	335	10,75	0,251		24	44	s
10,07	0,835	204	133	11				0,2515		24	818	s st
10,77	0,871	004	222	12				0,251		8	250	st

Tabelle 6 (Fortsetzung)

S	$\sin\varphi$	Normale Linien			Überstruktur			$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i'^2}$		Intensität		
cm	korr.	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
11,42	0,901				335	155 117	12,75	0,252		24 24	66	m
11,70	0,912	044 β	400 β	16					0,228	6	36	m
13,45	0,970				115	355 137	14,75	0,2525		24 48	96	st
					Kupferstrahlung							
8,93	0,7665				115	355 137	14,75	0,1995		24 48	96	m
9,25	0,786		133 β	19					0,180	24	119	m
9,46	0,7985	044	400	16				0,200		6	142	st
9,58	0,806		420 β	20					0,180	24	113	m
9,81	0,820				355	733	16,75	0,200		24	28	s
10,68	0,8665				555	555 715	18,75	0,200		8 48	59	m
10,84	0,874	226	133	19				0,2005		24	474	s st
11,06	0,885		422 β	24					0,1805	24	94	m
11,33	0,897	246	420	20				0,2005		24	450	s st
11,72	0,914				155	911	20,75	0 2005		24	68	m
12,46	0,9415		333 β 511 β	27					0,181	8 24	111	st
12,92	0,951				$\bar{1}35$	931	22,75	0,199		48	42	m
14,38	0,988	026	422	24				0,2015		24	375	s st

8. Die kubische Phase mit Atomverteilung, entsprechend Tammanns „beste Durchmischung"

Wie schon aus der Widerstandskurve zu vermuten ist, tritt bei größerem Pt-Gehalt als etwa 55 At.-Proz. eine neue Phase auf. Die Röntgenaufnahmen lassen auch erkennen, daß diese Phase, obschon die Komponenten geordnet verteilt sind, kubische Symmetrie besitzt. Das Debye-Scherrer-Diagramm einer Legierung mit 60,9 At.-Proz. Pt ist in Taf. VII, Bild 8 reproduziert und die Data des Diagrammes in Tab. 6 gegeben. Es geht daraus sofort hervor, daß die stärksten Linien dem normalen flächenzentrierten Gitter entsprechen. Die übrigen Linien, die ein kubisches Gitter mit der doppelten Würfelkante satisfiieren, sind als Überstrukturlinien zu deuten. Von Tammann ist für das kubisch-flächenzentrierte Gitter, Proportion 1 : 1, eine Atomverteilung (von ihm als „die normale" bezeichnet) angegeben (Fig. 7)[1]), deren Elementarzelle eben 32 Atomen enthält und die, wie eine Untersuchung leicht zeigt, kubische Symmetrie besitzt. Die von diesem Modelle geforderten Überstrukturlinien stimmen gut mit den gefundenen Extralinien und zwar sowohl betreffend Lage wie Intensität. Bei der Berechnung des Strukturfaktors haben wir aus Gründen, die oben angeführt sind, die rhomboedrische Elementarzelle mit 8 Atomen gewählt. Sie ist übrigens in diesem Falle die kleinstmögliche.

Es ergibt sich gemäß der Fig. 6 für die Koordinaten

$$\text{Cu: } (0,\ 0,\ 0)\ \left(0,\ \frac{a_w}{2},\ \frac{a_w}{2}\right)\ \left(\frac{a_w}{2},\ 0,\ \frac{a_w}{2}\right)\ \left(\frac{a_w}{2},\ \frac{a_w}{2},\ 0\right)$$

$$\text{Pt: } (a_w,\ a_w,\ a_w)\ \left(a_w,\ \frac{a_w}{2},\ \frac{a_w}{2}\right)\ \left(\frac{a_w}{2},\ a_w,\ \frac{a_w}{2}\right)\ \left(\frac{a_w}{2},\ \frac{a_w}{2},\ a_w\right)$$

und nach Einsetzen

$$S = \left|\left[A + B \cdot e^{\pi i (h_1 + h_2 + h_3)}\right]\left[1 + e^{\pi i h_1} + e^{\pi i h_2} + e^{\pi i h_3}\right]\right|^2,$$

wo $\Phi_k = A$ für Cu und $\Phi_k = B$ für Pt wie vorher gesetzt werden. Man bekommt hier

1. $2h_i$ ungerade, $1h_i$ gerade; $S = 0$.
2. h_i ungemischt, gerade; $S_N = 16(A + B)^2$.

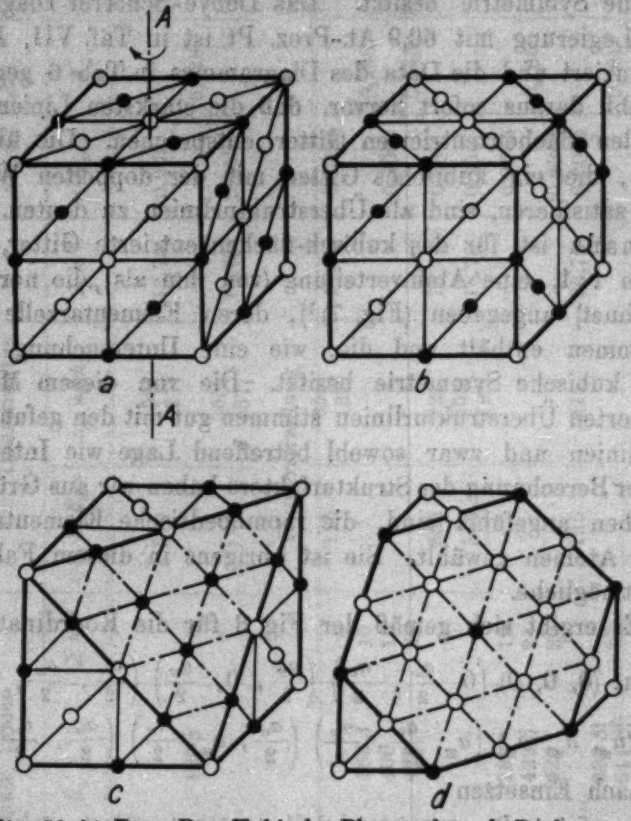
3a. h_i ungemischt, ungerade; $S_U = 4(A - B)^2$.

3b. $1h_i$ ungerade, $2h_i$ gerade; $S_U = 4(A - B)^2$.

---

1) Vgl. Fig. 199, S. 365 in Tammanns Lehrbuch der Metallographie. 3. Aufl.

Fall 2 entspricht den normalen Linien, während 3a und b den Strukturfaktor der Überstrukturlinien geben. Ein Vergleich mit der Berechnung der trigonalen Phase zeigt, daß die Bedingungen für die Intensitäten der Überstrukturlinien relativ den Normalen ziemlich verschieden sind. So wird in dem letzten Falle die Kombinationszahl einer Linie sehr viel



Cu–Pt. 50 At.-Proz. Pt. Kubische Phase. *b* nach Drehung von *a* 90° um *A*—*A* oder durch Parallelverschiebung (¼, ¼, 0). *c* und *d* die Atomanordnung in zwei aufeinanderfolgenden Oktaederebenen

Fig. 7

größer, teils weil die Linien nach 3a nicht wie beim trigonalen Gitter aufgespaltet werden, teils weil die Indizeskombinationen nach 3b hinzukommen. Anderseits wird das Verhältnis $S_U : S_N$ beim trigonalen Gitter viermal größer als hier.

Die Quadratensummen der Überstrukturlinien, bei denen

h_i' sich auf das rechtwinklige Achsenkreuz bezieht, werden hier gleich 3:4; 11:4; 19:4; 27:4 usw.

Auch die Legierungen mit 64,9, 70,0 und 75,0 At.-Proz. Pt mit den in der Kurve eingezeichneten niedrigen Widerständen zeigten im Röntgenbild schwache Überstrukturlinien entsprechend der Tammannschen Gruppierung für die Konzentration 1:1. Tab. 7 gibt die Berechnung für 75,0 At.-Proz. Pt wieder. Es ist doch nicht gelungen, alle die zu erwartenden Überstrukturlinien wiederzufinden. Aus der Tabelle geht auch hervor, daß die Übereinstimmung nicht so gut wie bei der 60prozentigen Probe ist, aber in Betrachtung der Schwäche der Extramaxima sind die Abweichungen ohne Zweifel Meßfehlern zuzuschreiben. Es scheint uns daher ausgeschlossen, daß die Verteilung hier eine andere als bei 60 Proz. Pt wäre. Demgemäß ist in diesen Legierungen die Atomverteilung die, bei der Proportion 1:1, normale Tammannsche mit den überschüssigen Pt-Atomen durch Zufall in dem geordneten Gitter eingesetzt. Jedenfalls sollte die Anordnung der Fig. 3, die bei Atomverhältnis 1:3 die einfachst mögliche ist, ganz andere Extramaxima liefern. Auch bei 64,9 und 70,0 At.-Proz. Pt waren die Überstrukturlinien sehr schwach.

Kurz vor dem Abschluß dieser Arbeit erhielten wir, durch Tempern und Abschrecken einer trigonalen Probe mit 45,0 At.-Proz. Pt von etwa 700° C, eine neue Phase (nebst Spuren der ursprünglichen trigonalen). Das Gitter scheint kubisch zu sein mit etwa 64 Atomen in dem Elementarwürfel. Wir hoffen in einer folgenden Mitteilung eine Berechnung dieses Gitters liefern zu können.

Das 25 At.-Proz.-Gebiet

Auch hier ist es, wie aus dem Widerstandsdiagramme Fig. 4 hervorgeht, möglich, Legierungen mit erniedrigtem Widerstande zu bekommen.

Eine Röntgenaufnahme von einer Legierung mit 16,7 At.-Proz. Pt und erniedrigtem Widerstand ist in Taf. VII, Bild 4 wiedergegeben. Die berechneten Resultate sind in Tab. 8 zusammengestellt. Man sieht daraus, daß die stärksten Linien einem kubisch-flächenzentrierten Gitter entsprechen, während die Extramaxima der regelmäßigen Atomverteilung der beiden

Tabelle 7

Cu–Pt 75,0 At.-Proz. Pt. Kupferstrahlung

S	$\sin\varphi$	Normale Linien			Überstruktur			$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i'^2}$		Intensität		
cm	korr.	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	$<h_1 h_2 h_3>$	$h_1' h_2' h_3'$	$\Sigma h_i'^2$	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
—					111	111	0,75	—				
3,40	0,3145		111 β	3					0,183	8	209	s
3,56	0,330				11$\bar{1}$	113	2,75	0,199		24	172	s s
3,76	0,348	002	111	3				0,201		8	1000	
3,95	0,366	002	002 β	4					0,183	6	141	s
4,30	0,399	022	002	4				0,1995		6	562	st
—					113	133	4,75			24	99	—
5,55	0,510		022 β	8					0,180	12	141	s
5,75	0,527				133	333 115	6,75	0,203		8	93	s s
6,20	0,565	224	022	8				0,200		12	562	st
—					11$\bar{3}$	135	8,75			48	108	—
6,60	0,5975		113 β	11					0,180	24	205	m
6,94	0,624		222 β	12					0,180	8	63	s
7,20	0,6445				11$\bar{3}$	335	10,75	0,1965		24	44	s s
7,45	0,663	204	113	11				0,200		24	818	s st
7,84	0,692	004	222	12				0,200		8	250	st
8,05	0,707				335	155 117	12,75	0,1985		24 24	66	s s
8,28	0,7195		004 β	16					0,180	6	36	s
8,95	0,7675				115	355 137	14,75	0,200		24 48	96	s
9,22	0,7845		133 β	19					0,1795	24	119	
9,45	0,7985	044	004	16				0,1995		6	142	m
9,57	0,806		024 β	20					0,180	24	113	s
10,30	0,847				555	555	18,75	0,196		8	59	

10,30	0,847				555	555 / 157	18,75	0,196		8 / 48	59	s s
10,78	0,8715	226	133	19				0,200		24	474	s st
11,00	0,882		224 β	24					0,180	24	94	s
11,25	0,894	246	024	20				0,200		24	450	st
11,7	0,913				155	119	20,75	0,2005		24	68	s s
12,32	0,937		333 β / 115 β	27					0,1805	8 / 24	111	m
12,7	0,949				$\bar{1}35$	139	22,75	0,199		48	42	s s
13,90	0,980	026	224	24				0,200		24	375	s st

Tabelle 8

Cu–Pt 16,7 At.-Proz. Pt. Eisenstrahlung

S	$\sin\varphi$	Normale Linien		Überstruktur		$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i^2}$		Intensität		
cm	korr.	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
2,83	0,2635			001	1	0,2635		6	198	s s
3,98	0,3725			011	2	0,2635		12	198	s s
4,42	0,413	111 β	3				0,239	8	250	s
4,89	0,4555	111	3			0,263		8	1000	st
5,10	0,474	002 β	4				0,237	6	140	s s
5,69	0,525	002	4			0,2625		6	562	m
6,42	0,5855			012	5	0,262		24	158	s
7,15	0,643			112	6	0,263		24	132	s s
7,55	0,6755	022 β	8				0,238	12	140	s
8,85	0,7435	022	8			0,263		12	562	st
9,24	0,788	113 β	11	003 / 122	9	0,263	0,238	24 / 30	205 / 110	m
9,93	0,829	222 β	12	013	10	0,262	0,239	8 / 24	63 / 79	m

Tabelle 8 (Fortsetzung)

S	$\sin\varphi$	Normale Linien		Überstruktur		$\sin\varphi : \sqrt{\Sigma h_i^2}$		Intensität		
cm	korr.	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	$h_1 h_2 h_3$	Σh_i^2	K_α	K_β	n	Ber.	Beob.
10,74	0,8715	113	11			0,263		24	818	s st
11,58	0,9095	222	12			0,2625		8	250	st
12,62	0,9475			023	13	0,263		24	61	s
12,81	0,9535	004 β	16				0,2385	6	36	s
14,05	0,9835			123	14	0,263		48	112	st
				Kupferstrahlung						
7,91	0,697	113	11			0,210		24	818	s st
8,33	0,7265	222	12			0,2095		8	250	st
				023	13	0,210		24	61	m
8,80	0,758	004 β	16				0,1895	6	36	
9,21	0,784			123	14	0,2095		48	112	m
9,89	0,8245	133 β	19				0,189	24	119	m
10,12	0,837	004	16			0,2095		6	142	st
10,30	0,847	024 β	20				0,1895	24	113	m
10,64	0,8645			014	17	0,2095		24	47	m
11,14	0,885			114 / 033	18	0,2085		24 / 6	66	st
17,77	0,916	133	19			0,210		24	474	s st
12,04	0,926	224 β	24				0,1895	24	94	s
12,42	0,940	024	20			0,210		24	450	s st
13,08	0,960			124	21	0,2095		48	77	st
				233	22	0,2115		24	36	
14,12	0,993	511 β / 333 β	27				0,191	24 / 8	111	st

Komponenten entsprechen, die im 25 At.-Proz.-Gebiet bei Pd–Cu und Au–Cu gefunden wurde (vgl. Fig. 3). Von den übrigen Legierungen mit niedrigem Widerstand haben wir die meisten auch röntgenographisch untersucht und die dieser Überstruktur entsprechenden Linien gefunden. Die über 26 Proz. gelegenen weisen im Röntgenbild keine Überstrukturlinien auf, wie auch das Widerstandsdiagramm erwarten läßt. Die Überstrukturlinien sind sonst innerhalb dieses Gebietes auffallend stark, auch bei Legierungen weit von der Spitze, wie z. B. aus der reproduzierten Aufnahme für 16,7 Proz. zu ersehen ist. Ferner erhalten die Legierungen leicht die geordnete Atomverteilung, und da alle die erhaltenen Punkte sich auf dieselbe Kurve sehr gut einordnen, ist anzunehmen, daß diese Kurve die bestmögliche Ordnung und die kleinsten zu erhaltenden Widerstände angibt.

Die Untersuchung ist im Phys. Institut der Techn. Hochschule Stockholm ausgeführt worden. Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Prof. G. Borelius, unseren herzlichen Dank auszusprechen, daß er uns zu dieser interessanten Untersuchung angeregt, und für die wertbaren Dienste und Ratschläge, beim Überkommen der experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten, die er uns geleistet hat.

Stockholm, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, den 24. Dezember 1926.

Nachtrag zur Korrektur

Nachdem diese Arbeit abgesandt worden war, ist das Dezemberheft der Z. anorg. u. allg. Chemie, mit einer Untersuchung von G. Tammann und O. Heusler[1]) hierher gekommen, die u. a. über die Umwandlung der Au–Cu-Mischkristalle mit 25 At.-Proz. Au handelt. Die Verfasser halten unsere Annahme, daß diese Umwandlung immer mit Herstellung bzw. Zerstörung der regelmäßigen Verteilung der Atome verbunden sei, wegen des schnellen Verlaufs des Umwand-

1) Z. anorg. u. allg. Chemie 158. S. 355. 1926.

lungsprozesses, als sehr unwahrscheinlich. Wir hatten schon früher bei präliminären Untersuchungen über den Widerstand als Funktion von der Temperatur im Umwandlungsgebiet (über die später berichtet werden wird) eine Stütze unserer Auffassung gefunden. Bei abnehmender Temperatur tritt eine kräftige Widerstandsverminderung, bei steigender eine Vermehrung auf. Die erhaltenen Kurven verlaufen ähnlich wie die von T. und H. für die Wärmemenge Q wiedergegebene Kurve. Diese Tatsache, in Verbindung mit den allgemeinen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Atomverteilung, macht schon unsere Annahme durchaus wahrscheinlich. Wir haben jetzt auch nach dem Vorschlag der zit. Verfasser folgenden Versuch gemacht. Zwei Proben der Reihe Au—Cu mit 25 bzw. 27 At.-Proz. Au, die niedrigen Widerstand und, wie aus den Röntgenogrammen ersichtlich war, regelmäßige Atomverteilung besaßen, wurden in evakuierten Quarzröhren eine Viertelstunde bei 400° C gehalten und darauf in kaltes Wasser eingetaucht. Die Röntgenogramme dieser Proben zeigten dann keine Spur von den Überstrukturlinien und der elektrische Widerstand war in gewöhnlicher Weise erhöht. Für die gleichartige Umwandlung um 50 At.-Proz. Au, wo das Ordnen der Komponenten nicht nur Überstrukturlinien, sondern auch eine kleine Deformierung des kubischen Gitters hervorruft, haben wir als Beispiel eine Probe mit 45 At.-Proz. Au in derselben Weise behandelt. Nach Tempern und Abschrecken bei 420° C war das Gitter rein kubisch und zwar ohne Spur von Überstrukturlinien.

Wir finden es daher keinem Zweifel unterliegend, daß die Umwandlungen im festen Zustand der Reihe Au—Cu eben darin ihren Grund haben, daß bei steigender Temperatur die regelmäßige Verteilung in die statistisch ungeordnete übergeht und umgekehrt bei Temperaturabnahme.

(Eingegangen 27. Dezember 1926)

2. *Über die Wärmeleitfähigkeit der Gase; von Sophus Weber*

§ 1. In einer Reihe von Untersuchungen[1]) habe ich früher theoretisch nachgewiesen, daß es möglich ist, die Schleiermachersche Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase so zu verbessern, daß Präzisionsbestimmungen für diese physikalischen Konstanten erreicht werden können.

Es hat sich damals herausgestellt, daß man es hauptsächlich mit drei bedeutenden Fehlerquellen zu tun hat: 1. die Wärmeableitung durch die Endflächen des Drahtes; 2. der Temperatursprung und 3. der Einfluß der Konvektion. — Die anderen Fehlerquellen, z. B. die Strahlung, die Ableitung durch die Elektroden, die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand usw. sind alle klein und leicht zu berechnen oder experimentell zu eliminieren.[2])

Um die Wärmeableitung durch die Endflächen zu eliminieren kann man entweder die Methode der Elektroden, wie von Schleiermacher[3]) angegeben, oder die Methode von Goldschmidt[4]) verwenden. Wie bekannt eliminiert Goldschmidt diese Ableitung durch gleichzeitige Verwendung von einem langen und einem kurzen Draht.

Möglich ist es auch, wie wir später sehen werden, sehr genau für diese Ableitung rein rechnerisch zu korrigieren.

Um in der Methode von Schleiermacher die richtige Stelle für die Elektroden oder in der Methode Goldschmidts die richtige Länge der zwei Drähte zu bestimmen, habe ich früher die Temperaturverteilung längs des geheizten Drahtes[5])

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 165—182, 325—357, 437—463, 481—502. 1917.

2) H Busch, Ann. d. Phys. 80. S. 1. 1926.

3) A. Schleiermacher, W. A. 34. S. 623. 1888.

4) R. Goldschmidt, Phys. Ztschr. S. 418. 1911.

5) Diese Berechnungen sind erst von Martin Knudsen (Ann. d. Phys. 34. S. 624. 1911) gemacht und haben, wie bekannt, zu einer

und die Formel für die Wärmemengen, welche in dem stationären Zustande pro Zeiteinheit durch die Endflächen und durch die Oberfläche des Drahtes abgeleitet werden, berechnet.

Die Korrektion wegen des Temperatursprunges ist für jedes Gas sehr einfach experimentell zu bestimmen. Bei meinen früheren Messungen habe ich für alle untersuchten Gase den Temperatursprung bestimmt und nachgewiesen, daß dieser in der von Smoluchowski[1]) angegebenen Weise von dem Knudsensche Akkommodationskoeffizient abhängt; in der untenstehenden Tabelle ist eine Zusammenstellung dieser Resultate gegeben.

In der ersten Kolonne steht der von mir experimentell bestimmte Wert des Verhältnisses γ/λ, wo λ die mittlere freie Weglänge in Zentimeter nach O. E. Meyer bezeichnet, während γ durch die Formel von Kundt und Warburg[2]) für den Temperatursprung definiert ist, also:

$$\Delta\theta = -\gamma \cdot \frac{d\theta}{dn}.$$

Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle geführt (Sophus Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 165. 1917).

Über diese Methode schreibt W. Meißner (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 17. S. 235. 1920) wie folgt: „Sophus Weber hat eine von Martin Knudsen angegebene Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses $\lambda/\varkappa$ theoretisch und praktisch ausgebildet, die ganz auf die Kohlrausch-Diesselhorstsche Methode hinausläuft usw."

Ich möchte hierzu bemerken, daß dieses nach meiner Auffassung weder in theoretischer noch in praktischer Hinsicht ganz richtig ist. — Bei der Methode von Kohlrausch und Diesselhorst werden einzelne Temperaturen des geheizten Stabes gemessen, während wir eine mittlere Temperatur und eine Wärmemenge messen. — Viel wichtiger ist es aber, daß man, um die Methode von Kohlrausch und Diesselhorst zu verwenden, lange und dicke Stäbe zur Disposition haben muß, während wir mit sehr dünnen Drähten arbeiten können, so daß unsere Methode auch in Fällen anwendbar ist, bei denen eine Bestimmung nach der Methode von Kohlrausch und Diesselhorst unmöglich ist, z. B. wenn sehr wenig von dem Metall disponibel ist, für Messungen bei sehr niedrigen Temperaturen, für Einkristalldrähte usw.

1) M. v. Smoluchowski, R. v. Smolan, Sitz.-Ber. d. K. A. d. W. in Wien 107. IIa. S. 304. 1898; 108. IIa. S. 5. 1899.

2) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 156. S. 177. 1875.

In der zweiten Kolonne steht das Produkt $p \cdot \lambda$ bei 0° C, wo λ nach O. E. Meyer ist bestimmt durch:

$$p \cdot \lambda = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{1}{0{,}3097} \cdot \frac{\eta_0}{\sqrt{\varrho_0}} \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1+m},$$

wo m ist bestimmt durch:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{T}{273{,}1}\right)^{1+m};$$

p, der Druck des Gases, ist gemessen in Bar. und λ in Zentimeter.

In der dritten Kolonne findet man den Knudsenschen Akkommodationskoeffizient, a, gegen blankes, glattes Platin[1]) und in der vierten Kolonne den Wert von γ/λ, berechnet aus der Formel von Smoluchowski:

$$\gamma = \frac{15}{2\pi} \cdot \frac{2-a}{2a} \cdot \lambda_1 = 2{,}32 \cdot \frac{2-a}{2a} \cdot \lambda.$$

In dieser Formel ist λ_1 die freie mittlere Weglänge nach Clausius, also definiert durch:

$$\lambda_1 = \frac{\pi\sqrt{2\pi}}{4} \cdot \frac{\eta}{p\sqrt{\varrho}},$$

und λ die obengenannte Weglänge nach O. E. Meyer:

	$\left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)_{\text{beob.}}$	$p \cdot \lambda_{0°C}$	a	$\left(\frac{\gamma}{\lambda}\right)_{\text{ber.}}$
Argon	1,88	10,04	0,852	1,74
Neon	2,39	18,93	0,653	2,40
Helium	5,25	28,31	0,338	5,70
Wasserstoff	7,26	18,25	0,278	7,20
Sauerstoff	1,70	10,25	0,80	1,74
Atm. Luft	1,83	9,98	0,80	1,74
Kohlensäure	1,73	6,31	0,807	1,72
Methan	1,64	7,75	[0,83]	[1,64]

Wie man hieraus sieht, ist die Übereinstimmung, Helium ausgenommen, befriedigend.

Die Korrektion für den Einfluß der Konvektionsströmungen ist die schwierigste Korrektion in der Schleiermacherschen Methode, weil die Größe hiervon nicht allein von den Eigen-

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 46. S. 641, 1915.

schaften der Gase, sondern auch von den Abmessungen und der Form des Apparates abhängt.

Bei meinen früheren Untersuchungen ist es mir gelungen den Einfluß der Konvektion dadurch zu beseitigen, daß der Draht genau vertikal aufgestellt war und somit parallel mit der Richtung der laminaren Konvektionsströmungen; wählt man außerdem die richtige Stelle für die unterste Elektrode, so wird erreicht, daß der Einfluß der Konvektion praktisch eliminiert wird, was aus den Tabellen für die verschiedenen Gase hervorgeht, wenn man beachtet, daß die Wärmeabgabe, korrigiert für den Temperatursprung und reduziert auf 0° C und auf den Temperaturunterschied, $\Delta t = 1°$, unabhängig von dem Druck ist.

Außerdem habe ich dies auch nachgewiesen mit meinem Apparat III mit freihängendem Draht durch mehrere Elektroden anzubringen. — Hierdurch habe ich also die Wärmeabgabe durch Wärmeleitung und durch Konvektion systematisch voneinander getrennt.[1])

Daß dieses bei der vertikalen Aufstellung zu erreichen ist, ist auch sehr leicht in der folgenden Weise einzusehen: Wenn wir voraussetzen, daß der Draht genau vertikal ist und somit parallel mit der Richtung der Konvektionsströmungen, und daß die Geschwindigkeit dieser sehr klein ist, was leicht durch einen kleinen Temperaturunterschied zwischen dem geheizten Draht und dem Außenrohr erreicht werden kann, so können wir in diesem Falle sicher annehmen, daß die vertikalen Konvektionsströmungen laminar sind. In diesem Falle sind also keine Querströmungen vorhanden. Es ist nun einleuchtend, daß der Wärmeverlust, herrührend von den Konvektionsströmungen, hauptsächlich an dem untersten Teil des Drahtes liegt, und daß es dadurch möglich wird den Einfluß von diesen zu eliminieren durch die richtige Wahl der Stelle für die unterste Elektrode; wäre der Draht nämlich unendlich lang, so folgt aus der Lorenzschen Theorie[2]) für die Abkühlung

1) Es ist also nicht ganz richtig, wenn H. Gregory u. C. T. Archer (Proc. Roy. Soc. 110. S. 99. 1926) schreiben, daß ich *angenommen* habe, daß die Konvektion durch meine vertikale Aufstellung eliminiert wurde, und daß niemand versucht hat die Wärmeleitung von der Konvektion zu trennen.

2) L. Lorenz, W. A. 13. S. 582. 1881.

einer vertikalen Platte, welcher Fall ganz analog mit dem unserigen ist, daß der Wärmeverlust wegen der Konvektionsströmung für den oberen Teil des Drahtes ganz verschwindend wird, weil die Temperatur der emporsteigenden Luft in konstantem Abstand von dem Draht zum Schluß konstant wird und genau dieselbe, als ob keine Strömung vorhanden wäre.[1])

Wird die Konvektionsströmung aber stärker, z. B. durch größeren Druck, Temperaturunterschied oder durch größeren Durchmesser des äußeren Rohres, so ist es möglich, daß Querströmungen entstehen, wodurch die laminare Strömung zerstört wird; zum Schluß kann man dann den turbulenten Zustand erreichen. — Dies zeigt sich natürlich sofort dadurch, daß der Wärmeverlust nicht von dem Druck unabhängig ist, sondern mit diesem wächst — im Anfang langsam, aber später, wenn die laminare Strömung ganz instabil wird, sehr schnell. — Dies zeigt sich in den Versuchen dadurch, daß das Galvanometer in der Brücke[2]) oder im Potentiometerkreis unruhig wird, wie ich es früher für Kohlensäure bei großem Druck gefunden habe. Bei meinen früheren Messungen mit diesem Gase habe ich den hier umschriebenen Verlauf vom Einfluß der Konvektion sehr genau experimentell festgestellt.

Wenn man in der Methode Schleiermachers diese turbulenten Strömungen vermeiden und die Geschwindigkeit der laminaren Strömung möglichst klein halten will, muß man mit kleinen Temperaturdifferenzen arbeiten und den Durchmesser des Außenrohres so klein wie möglich wählen, indem man gleichzeitig dafür sorgt, daß der Übergang zu dem turbulenten Zustand nicht durch Unebenheiten in den Glasapparaten beschleunigt wird, so daß ich immer in meinen Versuchen den geheizten Draht oben und unten mit Glimmerplatten ab-

1) Vgl. a. a. O. Ann. d. Phys. 54. S. 342. 1917.

2) H. Gregory u. C. T. Archer, a. a. O., schreiben in ihrer Abhandlung über die Verwendung der Wheatstoneschen Brücke so, als ob niemand früher diese Methode verwendet hätte, und daß sie die ersten sind, die die Brückenmethode verwenden. — Soweit ich weiß, hat sowohl R. Goldschmidt wie auch A. Eucken diese verwendet und später auch E. Schneider. Nur ich habe die Potentiometermethode benutzt, weil diese für meine Untersuchung am zweckmäßigsten war.

geschlossen habe, wodurch der Strömungszustand so regelmäßig wie möglich wird.[1])

Nach dieser Auseinandersetzung über den Einfluß der bekannten Fehlerquellen ist es nicht wahrscheinlich, daß man in der Methode Schleiermachers einen großen Einfluß des Durchmessers des verwendeten Heizdrahtes finden wird[2]); wohl ist aber ein großer Einfluß des Durchmessers der Außenröhre zu erwarten, wenn dieser eine bestimmte Größe überschreitet.[3]) In dieser Richtung wäre vielleicht die Erklärung zu suchen für den Diskrepanz zwischen den von Ernst Schneider und mir gefundenen Werten für die Wärmeleitfähigkeit von trockener, kohlensäurefreier, atmosphärischer Luft. — In Übereinstimmung mit dieser Erklärung ist dann auch der viel kleinere Unterschied zwischen unseren Werten für Wasserstoff.

Es wäre sehr interessant, wenn die Untersuchungen von Schneider mit Röhren von verschiedenem Durchmesser wiederholt wurden, wenn möglich mit einer direkten Bestimmung der Temperatur der Innenseite des Glasrohres.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß es nach meiner Auffassung auch sehr wertvoll wäre, wenn man Präzisionsmessungen der Wärmeleitfähigkeit der Gase nach einer ganz anderen Methode unternehmen könnte; es würde hierfür wahrscheinlich die Christiansensche Dreiplattenmethode[4]) in Betracht kommen, weil es nicht schwierig sein würde, diese Methode mit Hilfe des Schutzringprinzips in eine

1) H. Gregory u. C. T. Archer haben in einer späteren Arbeit (Phil. Mag. (7) 1. S 594. 1926) einige von ihren Messungen wiederholt und diesmal mit vertikaler Aufstellung. Sie teilen u. a. mit, daß es besser sei, die Gase unten als oben in den Apparat einzuführen. — Wenn sie hierdurch einen Unterschied bekommen haben, bin ich überzeugt, daß sie diesen sehr leicht eliminieren können, wenn sie die Meßdrähte mit Glimmerplättchen abgrenzen. — Hierdurch wird die Ableitung durch die Enden des Drahtes wohldefiniert, und die Störungen durch Änderung des Druckes ganz unbedeutend.

2) Ernst Schneider, Ann. d. Phys. 79. S. 177. 1926.

3) H. Gregory u. C. T. Archer, Proc. Roy. Soc. 110. S. 91. 1926. In dieser Arbeit ist die Abhängigkeit von dem Durchmesser des äußeren Rohres für horizontale Drähte sehr schön nachgewiesen — nur schade, daß diese Aufstellung nicht vertikal war.

4) C. Christiansen, W. A. 14. S. 23. 1881; 19. S. 282. 1883.

Präzisionsmethode abzuändern und hierdurch Bestimmungen erhalten, die gar nicht durch die Konvektion beeinflußt werden.

§ 2. Nach dieser Einleitung werde ich eine einfache Methode beschreiben, welche durch Anwendung eines langen und eines kurzen Drahtes erlaubt, gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit der Gase zu bestimmen und untersuchen, ob der gefundene Wert durch Konvektionsströmungen beeinflußt ist.

Diese Methode gibt also eine systematische Trennung der Wärmeverluste durch Leitung und Konvektion.

Für diese Untersuchung müssen die Drähte, wie wir weiter unten sehen werden, genau vertikal in der Achse von zylindrischen Röhren mit demselben Durchmesser und Glasdicke ausgespannt werden (Fig. 1).

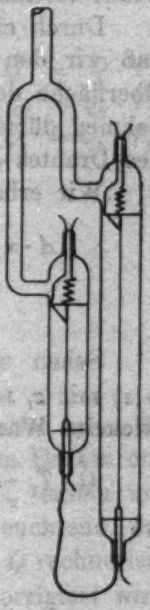


Fig. 1

Wir betrachten einen vertikalen zylindrischen Draht, welcher durch einen elektrischen Strom, J, erhitzt werden kann; in dem stationären Zustande hängt die Temperaturverteilung längs des Drahtes von der Temperatur der Umgebung und der Endflächen ab; diese sei T_0. Wir können dann leicht die Wärmemengen, welche im stationären Zustande durch die Oberfläche und die Endflächen pro Zeiteinheit abgeleitet werden, berechnen.

Es sei:

T die Temperatur des Drahtes,
A der Querschnitt des Drahtes,
O die Oberfläche des Drahtes,
l die Länge des Drahtes,
$\varkappa$ die Wärmeleitfähigkeit des Drahtes, welche bei kleinen Temperaturdifferenzen als unabhängig von der Temperatur angenommen wird,
σ die Strahlungskonstante, wenn die Ausstrahlung prop. dem Temperaturunterschied gesetzt wird,
W_0 der elektrische Widerstand bei T_0,
α der Temperaturkoeffizient von W_0 zwischen T und T_0,
J die Stromstärke in Ampere,

s die äußere Wärmeleitfähigkeit, d. h. die Wärmemenge, die pro Grad und Sekunde von 1 cm² der Oberfläche durch Wärmeleitung abgeleitet wird,

$\varrho(z)$ die Konvektionsleitfähigkeit für einen vertikalen Draht, d. h. die Wärmemenge, die pro Grad und Sekunde von 1 cm² der Oberfläche durch Konvektion abgeleitet wird.

Diese letzte Größe, $\varrho(z)$, ist, wie wir später sehen werden, unabhängig von der Länge des Drahtes, wenn dieser horizontal ist; dem gegenüber eine Funktion von der Länge, wenn der Draht vertikal ist.

Durch eine einfache Rechnung kann man leicht beweisen, daß wir den Temperaturunterschied zwischen der Achse und Oberfläche des Drahtes vernachlässigen können, und also annehmen dürfen, daß die Temperatur in demselben Querschnitt des Drahtes dieselbe ist.

Wir erhalten dann, wenn der Zustand stationär ist:

$$A \cdot \varkappa \cdot \frac{d^2(T-T_0)}{dz^2} - \frac{O}{l}\left(s+\sigma+\varrho(z)\right)(T-T_0) + \frac{W_0 \cdot J^2}{4{,}188} \cdot \frac{1}{l}\left(1+\alpha(T-T_0)\right) = 0.$$

Sehen wir in der Integration ab von der Variation von $\varrho(z)$ mit z, so erhalten wir, wenn die gesamte im Draht entwickelte Wärmemenge gleich $Q \cdot T_1$ gesetzt wird:

$$Q \cdot T_1 = \frac{1}{4{,}188} \cdot W \cdot J^2 = \frac{1}{4{,}188} \cdot W_0 \cdot J^2(1+\alpha T_1),$$

wo

$$T_1 = \frac{1}{l}\int_0^l (T-T_0)\,dz.$$

Indem wir setzen:

$$a^2 = \frac{1}{\varkappa \cdot A \cdot l}\left\{O\left(s+\sigma+\varrho(l)\right) - \frac{\alpha}{4{,}188} \cdot W_0 \cdot J^2\right\}$$

und $$b = \frac{W_0 \cdot J^2}{4{,}188} \cdot \frac{1}{\varkappa \cdot A \cdot l},$$

erhalten wir durch Integration der Differentialgleichung:

$$T - T_0 = \frac{b}{a^2}\left\{1 - \frac{\operatorname{Cos} a \cdot z}{\operatorname{Cos} a \cdot \frac{l}{2}}\right\}$$

und $$T_1 = \frac{b}{a^2}\left\{1 - \frac{2}{a \cdot l}\,\mathrm{Tg}\,\frac{a \cdot l}{2}\right\},$$

wo $\varrho(l)$ einen Mittelwert für die Länge l und Cos und Tg bzw. den hyperbolischen Cosinus und Tangens bedeutet.

Wir setzen:

$$x = \frac{a \cdot l}{2} = \sqrt{\frac{l}{4\,A\,\varkappa}\left\{O\left(s + \sigma + \varrho(l)\right) - \alpha \cdot \frac{W_0 \cdot J^2}{4{,}188}\right\}},$$

$$\frac{\alpha}{4{,}188} \cdot W_0 \cdot J^2 = m^2 \cdot c \quad \text{und} \quad c = \frac{4\,A\,\varkappa}{l}.$$

Hieraus erhalten wir die folgende Gleichung:

$$c\,(x^2 + m^2) = O\,[s + \sigma + \varrho(l)].$$

Wir bezeichnen:

die im Drahte entwickelte Wärmemenge mit $Q' = Q \cdot T_1$,
die durch die Endflächen abgeleitete Menge mit $Q_2' = Q_2 \cdot T_1$,
die durch die Oberfläche abgeleitete Menge mit $Q_1' = Q_1 \cdot T_1$,
und erhalten dann die folgenden drei Formeln:

$$Q_1 = c\,(x^2 + m^2) = O\left(s + \sigma + \varrho(l)\right),$$

$$Q_2 = c\,\frac{x\,\mathrm{Tg}\,x}{1 - \frac{1}{x}\,\mathrm{Tg}\,x},$$

$$Q = c\left(m^2 + \frac{x^2}{1 - \frac{1}{x}\,\mathrm{Tg}\,x}\right).$$

Wir sehen aus den Formeln, daß es einfach ist, wenn die mittlere Temperatur des Drahtes, T_1, und die im Drahte entwickelte Wärmemenge, $Q \cdot T_1$, gemessen werden, erst x und dadurch Q_1 zu berechnen. Es ist hiernach einleuchtend, daß die Bestimmung von Q_1 aus Q nur bedeutet, daß Q rechnerisch für die Wärmeableitung durch die Endflächen korrigiert wird, während diese Korrektion in den Meßmethoden von Schleiermacher und Goldschmidt durch die gewählte Versuchsaufstellung eliminiert wird.

Hieraus erhalten wir, wenn der Durchmesser des geheizten Drahtes $2r$ genannt wird, den Wärmeverlust pro Zentimeter, M, für den langen Draht:

$$M = \frac{Q_1}{l} = 2\pi r\,[s + \sigma + \varrho(l)],$$

wo $\varrho(l)$ den Mittelwert für den Draht mit der Länge, l, bezeichnet.

Betrachten wir nun einen kürzeren Draht mit demselben Durchmesser, $2r$, und mit der Länge, k, welcher unter genau denselben Umständen mit demselben Strom, J, geheizt wird, so erhalten wir in diesem Falle für den Wärmeverlust pro Zentimeter, N, den analogen Ausdruck:

$$N = \frac{q_1}{k} = 2\pi r[s + \sigma + \varrho(k)].$$

Aus diesen Ausdrücken für M und N sehen wir, daß es nur dann möglich ist, die Wärmeleitung und die Konvektion voneinander zu trennen, wenn $\varrho(l)$ und $\varrho(k)$ verschieden sind.

Für zwei Drähte, welche *horizontal* ausgespannt sind, ist es einleuchtend, daß die Konvektionsströmungen in jedem vertikalen Querschnitt dieselbe werden, woraus folgt, daß die Wärmeabgabe durch Konvektion proportional mit der Länge des Drahtes wird, und also ϱ unabhängig von der Länge; in diesem Falle ist also $\varrho(l) = \varrho(k)$, und ist es unmöglich festzustellen, ob die Wärmeleitfähigkeit, s, durch Konvektion beeinflußt ist.

Sind aber die zwei Drähte beide *vertikal*, wird die Lage eine andere; in diesem Falle ist es leicht einzusehen, daß die Konvektionsströmungen, solange sie laminar bleiben, im Verhältnis den kurzen Draht viel stärker beeinflussen als den langen Draht, weil der größte Wärmeverlust durch die Konvektion, wie bereits S. 482 auseinandergesetzt, am unteren Teil des Drahtes liegt.

Diesen Fall hat L. Lorenz[1]) theoretisch für eine vertikale Platte mit der Höhe, H, untersucht; er betrachtet die Abkühlung einer vertikalen Platte durch laminare Konvektionsströmungen, ausgehend von der Voraussetzung, daß die Höhe der Platte nicht zu gering ist. Das Resultat seiner Berechnung, die nur angenähert ist, ergibt, daß der Wärmeverlust per Quadratzentimeter und pro Sekunde, V:

$$V = N \cdot \sqrt[4]{\frac{C \cdot g \cdot K^3}{\eta \cdot T}} \cdot \sqrt{\varrho_0} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{H}} \cdot \theta_0^{\frac{5}{4}} \text{ ist,}$$

wo N ein Zahlenfaktor ist, während C, K, η und ϱ_0 bzw. die spezifische Wärme, die Wärmeleitfähigkeit, die innere Reibung

1) L. Lorenz, a. a. O.

und das spezifische Gewicht des Gases darstellen. θ_0 ist der Temperaturunterschied mit der Umgebung.

Durch eine Dimensionsbetrachtung sehen wir leicht, daß wir in unserem Falle für einen vertikalen Draht mit Länge, l, mit hinreichender Genauigkeit schreiben können:

$$\varrho(l) = \text{const.}\, \varphi(\alpha \cdot r \cdot \theta_0) \cdot \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{l}},$$

wo p der Druck des Gases ist.

Betrachten wir also unsere zwei geheizten Drähte, welche nur durch die Längen l und k verschieden sind, so sehen wir hieraus, daß wir, wenn Konvektionsströmungen vorhanden sind, einen Unterschied zwischen M und N finden müssen, und daß N größer als M sein muß, wenn l größer ist als k.

Nehmen wir z. B. an, daß der Wert von M durch Konvektion beeinflußt ist, und hierdurch 2 Proz. zu groß gefunden ist, so müssen wir, wenn l viermal so lang ist als k, erwarten, daß N durch den Einfluß von der Konvektion etwa 3,5 Proz. zu groß gefunden wird, also ein Unterschied zwischen M und N von 1,5 Proz., welches bei diesen Messungen sehr leicht zu konstatieren wäre.[1])

Sind keine Konvektionsströmungen vorhanden, so ist $\varrho(l) = \varrho(k) = 0$ und $M = N$.

Kennen wir also die Meßgenauigkeit, so ist es hierdurch leicht festzustellen, in welchem Maße der Wert für die Wärmeleitfähigkeit durch Konvektion beeinflußt sein kann.

Findet man experimentell N größer als M, so muß nach der obenstehenden Formel die prozentuale Abweichung zwischen N und M, wenn diese von der Konvektion herrührt, mit dem Druck, p, wachsen, während ein Unterschied zwischen M und N, herrührend von z. B. systematischen Fehlern in den Apparatenkonstanten, im ganzen Druckgebiet konstant sein muß.

1) Eine mathematische Berechnung des Einflusses der laminaren Konvektionsströmungen auf die Wärmeabgabe eines vertikalen Drahtes in Analogie mit der Berechnung von Lorenz für eine vertikale Platte ist möglich, bietet aber große mathematische Schwierigkeiten. — In verschiedenen Abhandlungen habe ich früher Beiträge zur Lösung dieses Problems gegeben. (Sophus Weber, Det. Kgl. Danske Vid. Selskabs Math.-Fys. Meddelser III. H. 8. 1920; III. H. 18. 1921 und III. H. 19. 1921).

Bei den experimentellen Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Gase habe ich zwei Doppelapparate, Fig. 1, welche nur in einigen von den Abmessungen etwas verschieden waren, verwendet.

Die dünnen Platinmeßdrähte, deren totaler Wärmeverlust gemessen wurde, waren in der Achse der Glasröhre mittels schwacher Platinfedern ausgespannt und oben und unten an dicke Platindrähte angelötet, an welchen für die elektrische Spannungsmessung wieder dünne Drähte angelötet waren.

Die Apparate sind, wie aus der Figur ersichtlich, bei den Übergangsstellen der Meßdrähte mit runden Glimmerscheibchen ausgestattet; hierdurch werden nicht allein in einfacher Weise die Platindrähte gut zentriert, sondern diese Glimmerscheibchen dienen vor allem dazu, eventuelle Konvektionsströmungen so regelmäßig wie möglich bzw. laminar zu halten. Außerdem erreicht man mit dem Einsetzen dieser Plättchen, daß die Zuleitungsdrähte oben und unten nicht mit dem warmen Gase in Berührung kommen, wodurch diese Zuleitungsdrähte die Temperatur der Umgebung bekommen; hierdurch wird die Wärmeableitung durch die Enden der Drähte wohldefiniert und konstant.[1])

In diesen Apparaten sind natürlich die Meßdrähte der Hauptbestandteil, weil diese Drähte um eine große Genauigkeit zu erreichen, eine wohldefinierte Oberfläche haben müssen.

Der Meßdraht wurde auf folgende Weise hergestellt und untersucht: Ein dünner Platindraht aus sehr reinem Platin wurde durch einen Diamanten gezogen, bis der Durchmesser etwa 50 μ war. Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, daß das Loch in dem Diamanten genau kreisrund war, und wurde dieses mikroskopisch festgestellt. Sicherheitshalber wurde auch die Form des Querschnitts des Drahtes metallmikroskopisch untersucht, indem der Platindraht elektrolytisch verkupfert wurde, bis der Querschnitt so groß war, daß ein Metallschliff

1) Wenn die Glimmerplatten fortgelassen werden, wird die Störung des Gleichgewichtszustandes viel größer, wenn z. B. der Druck geändert wird; dies ist wahrscheinlich auch die Erklärung des von Gregory und Archer gefundenen Unterschiedes (Phil. Mag., a. a. O., S. 595), wenn sie in ihrer später verwendeten vertikalen Aufstellung die Gase oben oder unten in den Apparat einlassen.

gemacht werden könnte. — Es zeigte sich hierdurch, daß die Abweichung des Querschnittes von der Kreisform unterhalb der Meßgenauigkeit lag. — Der Durchmesser wurde durch Wägung bestimmt und mit einem Präzisionsmikrometer kontrolliert.[1]) Der Durchmesser war 0,005246 cm. Die Längen der Platindrähte wurden mit einem Präzisionskathetometer gemessen und mit den elektrischen Widerständen der Drähte bei 0° C kontrolliert; hierfür wurde durch absonderliche Messungen der Widerstand von einem Meter des Drahtes bei 0° C und der Temperaturkoeffizient von dem Widerstand zwischen 0 und 100° C, α_{0-100}, bestimmt.

Mit Hilfe des Kathetometers wurde der Apparat so aufgestellt, daß die Drähte parallel und genau vertikal waren, und hiernach mit den nötigen Manometer, Trockenapparaten, Pumpen und anderen Hilfsapparaten verbunden, genau auf derselben Weise, wie ich es in meinen früheren Untersuchungen umschrieben habe. Während der Messungen wurde der Doppelapparat mit einem Dewargefäß, gefüllt mit einem Brei von fein geschabtem Eis und destilliertem Wasser, umgeben.

Bei der elektrischen Messung wurden die Apparate und ein Normalwiderstand hintereinander geschaltet. Der letztere war in Petroleum gesenkt und betrug 10 Ω (eventuell 1 Ω). Wenn der Zustand stationär geworden war, wurde der Spannungsunterschied zwischen den langen und kurzen Drähten bzw. E_l und E_k und der Spannungsunterschied E_{10}, zwischen den Enden des Normalwiderstandes, gemessen. — Alle Spannungen wurden gemessen mit dem thermokraftfreien Kompensationsapparat von Wolff, und eventuelle Thermokräfte außer dem Kompensationsapparat wurden durch gleichzeitige Kommutierung des Stromes in dem Meßapparat und in dem Kompensationsapparat eliminiert.

Aus den elektrischen Widerständen, bzw. $W = \frac{E_l}{J}$ und $w = \frac{E_k}{J}$, wo $J = \frac{1}{10} E_{10}$, können, nachdem die Widerstände

1) Eine Ausmessung des Metallschliffs mit Hilfe eines Zeichenapparates nach Abbe gab einen Wert für den Durchmesser, welcher 1 Proz. größer war als der durch Wägung gefundene. — Die Erklärung dieser Abweichung wurde damals in den Beugungserscheinungen des Mikroskops gesucht.

bei 0° C und der Temperaturkoeffizient mittels besonderer Messungen bestimmt worden sind, die mittleren Temperaturen der geheizten Platindrähte, bzw. t_l und t_k, berechnet werden.

Hieraus können wir nun die Werte für Q und q leicht berechnen und finden

$$Q = 0{,}2388 \cdot J \cdot E_l \cdot \frac{1}{t_l} \quad \text{und} \quad q = 0{,}2388 \cdot J \cdot E_k \cdot \frac{1}{t_k}.$$

Wäre die Wärmeableitung durch die Endflächen der Drähte zu vernachlässigen, so müßten die Werte für den Wärmeverlust pro cm und Grad Temperaturdifferenz, bzw. Q/l und q/k, gleich groß sein, wenn keine Konvektion vorhanden wäre. — Es zeigt sich aber, daß dies der Fall nicht ist — q/k ist stets größer als Q/l — so daß wir für diesen Wärmeverlust eine Korrektion anbringen müssen, um $M = \frac{Q_1}{l}$ und $N = \frac{q_1}{k}$ zu berechnen.

Bei meinen Versuchen ist diese Korrektion sehr einfach, weil $\operatorname{Tg} x = 1$ gesetzt werden kann; in diesem Falle werden die oben abgeleiteten Formeln:

$$\frac{Q}{c} = m^2 + \frac{x^3}{x-1}, \quad \frac{Q_1}{c} = m^2 + x^2 \quad \text{und} \quad \frac{Q_2}{c} = \frac{x^2}{x-1}.$$

Mittels dieser Formeln finden wir leicht, wenn Q und q für Q eingesetzt werden, die Werte für Q_1 und q_1, und hieraus M und N.

Betrachten wir nun den Längenunterschied der zwei Platindrähte, so können wir mit Goldschmidt annehmen, daß der Wärmeverlust für die Längendifferenz der zwei Drähte nicht durch die Ableitung durch die Drahtenden beeinflußt ist. — Es scheint mir aber nicht ohne Interesse festzustellen, welches die theoretischen Bedingungen für die richtige Verwendung der Goldschmidtschen Methode sind, und zu sehen, ob diese für meine Apparate erfüllt sind.

Die theoretische Bedingung hierfür können wir leicht aus unseren Formeln ableiten, wenn wir feststellen, in welcher Weise die Wärmeableitung durch die Endflächen von der Länge des Drahtes abhängt.

Die Ableitung durch die Endflächen ist bestimmt durch:

$$Q_2 \cdot T_1 = c \cdot T_1 \cdot \frac{x \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x} = \frac{4A \cdot x}{l} \cdot \frac{b}{a^3} \left(1 - \frac{\operatorname{Tg} x}{x}\right) \cdot \frac{x \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{\operatorname{Tg} x}{x}}$$

oder, wenn die Werte für a und b eingesetzt werden:

$$Q_2 \cdot T_1 = 0{,}2388 \cdot J^2 \cdot \frac{2\,\mathrm{Tg}\,x}{a}.$$

Nun ist aber:

$$a^2 = \frac{1}{x \cdot A \cdot l}\left\{0\,(s+\sigma+\varrho) - \frac{\alpha}{4{,}2} \cdot W_0 \cdot J^2\right\}$$

oder

$$a^2 = \frac{1}{x \cdot \pi r^2}\left\{2\pi r\,(s+\sigma+\varrho) - \frac{\alpha}{4{,}2} \cdot \omega_0 \cdot J^2\right\},$$

wo ω_0 der elektrische Widerstand bei 0° C pro cm von dem Meßdraht bezeichnet.

Sehen wir ab von der Variation von ϱ mit der Länge des Drahtes, so folgt aus dieser Formel, daß a unabhängig ist von der Länge l, und daß $Q_2 \cdot T_1$ variiert mit der Länge des Drahtes genau in derselben Weise wie $\mathrm{Tg}\,x$.

Wird x größer als 5, so können wir mit hinreichender Genauigkeit $\mathrm{Tg}\,x = 1$ setzen, weil der Unterschied zwischen $\mathrm{Tg}\,5$ und 1 nur $^1/_{10}\,^0/_{00}$ beträgt; in diesem Falle ist also die Ableitung durch die Enden dieselbe für den langen und kurzen Draht, und man darf die Methode von Goldschmidt verwenden.

Bei meinen Messungen ist für alle untersuchten Gase stets $x \geqq 5$, und wir dürfen also für beide Doppelapparate annehmen, daß der Längenunterschied der Platindrähte eine konstante Temperatur hat, welche durch die Ableitung durch die Endflächen nicht beeinflußt wird, und erhalten hieraus, wenn D den Wärmeverlust bezeichnet pro Grad Temperaturunterschied und pro cm Länge von einem Draht mit Durchmesser $2r$ und ausgespannt in einem unendlich langen Zylinder von derselben Form:

$$D = 0{,}2388 \cdot J(E_l - E_k) \cdot \frac{1}{t_\Delta (l-k)}, \quad \text{wo } t_\Delta = \frac{W - w - (W_0 - w_0)}{\alpha\,(W_0 - w_0)}.$$

Hieraus sehen wir, daß wir aus meinen Messungen, sobald diese für die Ableitung durch die Endflächen korrigiert sind, und wenn keine Konvektion vorhanden ist, finden müssen, daß:

$$\underline{M = N = D.}$$

Die Größe der Strahlung von Platin ist auch bei niedrigen Temperaturen sehr gut bekannt[1]), und man kann leicht, da

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. 54, S. 178. 1917.

die Abmessungen bekannt sind, die entsprechende Korrektion anbringen, so daß wir dann aus dem Wert von D den Mittelwert für die Wärmeleitfähigkeit, K, in dem Temperaturgebiet, $0^0 - t^0_\Delta$, mittels der bekannten Formel erhalten:

$$D - \Sigma = \frac{2\pi K}{\ln_e \frac{R}{r} + \gamma\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right)},$$

wo Σ die Korrektion für die Strahlung und γ der Koeffizient für den Temperatursprung bezeichnet.

§ 3. Bei den endgültigen Messungen wurden zwei Doppelapparate Nr. 4 und Nr. 6 verwendet; die Dimensionen der Apparate waren die folgenden:

Doppelapparat Nr. 4.

Apparat I		Apparat II	
$2r$ =	0,005246 cm	$2r$ =	0,005246 cm
l =	10,057 „	k =	3,388 „
$2R$ =	1,526 „	$2R$ =	1,526 „
$2R_0$ =	1,65 „	$2R_0$ =	1,65 „
W_0 =	4,5762 Ω	w_0 =	1,5416 Ω
α_{0-100} =	0,003891	α_{0-100} =	0,003891
$\varkappa$ =	0,1649	$\varkappa$ =	0,1649
$\frac{4A\varkappa}{l} = c_1$ =	$1{,}4178 \cdot 10^{-6}$	$\frac{4A\varkappa}{k} = c_2$ =	$4{,}2084 \cdot 10^{-6}$

Doppelapparat Nr. 6.

$2r$ =	0,005246 cm	$2r$ =	0,005246 cm
l =	11,908 „	k =	3,167 „
$2R$ =	1,449 „	$2R$ =	1,449 „
$2R_0$ =	1,58 „	$2R_0$ =	1,58 „
W_0 =	5,4187 Ω	w_0 =	1,4481 Ω
α_{0-100} =	0,003888	α_{0-100} =	0,003888
$\varkappa$ =	0,1649	$\varkappa$ =	0,1649
$\frac{4A\varkappa}{l} = c_1$ =	$1{,}1973 \cdot 10^{-6}$	$\frac{4A\varkappa}{k} = c_2$ =	$4{,}5020 \cdot 10^{-6}$

In diesen Tabellen bezeichnet:

$2r$ = der Durchmesser der Platindrähte,
l und k = die Längen „ „ „
$2R$ = innerer Durchmesser des Glasrohres,
$2R_0$ = äußerer „ „ „ „
W_0 und w_0 = die Widerstände bei 0^0 C der Platindrähte,
α_{0-100} = Temperaturkoeff. des Widerstandes zwischen 0 u. 100° C,
$\varkappa$ = Wärmeleitfähigkeit des Platins.

Die untersuchten Gase waren dieselben, die ich nach der Methode Schleiermachers untersucht habe; sie waren mit der größten Sorgfalt hergestellt und getrocknet mittels langsamer Strömung durch Kapillarröhren in flüssiger Luft.

Messungen mit dem Doppelapparat Nr. 4

Atmosphärische Luft. Die untersuchte atmosphärische Luft war trocken und frei von Kohlensäure; der Druck des Gases ist mit p bezeichnet und ist angegeben in cm Hg, auf 0° C und 45° Breite reduziert.

Die Messungen und die hierauf berechneten Werte findet man in untenstehender Tabelle:

$p = 28{,}36$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}90744 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}82615 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}61575 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}21040 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 16{,}568$	$t_k = 14{,}871$	$t_\Delta = 17{,}428$
$Q/l = 685{,}3 \cdot 10^{-7}$	$q/k = 759{,}6 \cdot 10^{-7}$	
$Q/c_1 = 486{,}12$	$q/c_2 = 61{,}083$	
$m_1^2 = 29{,}44$	$m_2^2 = 3{,}341$	
$x_1^2 + m_1^2 = 464{,}22$	$x_2^2 + m_2^2 = 52{,}88$	
$M = 654{,}4 \cdot 10^{-7}$	$N = 657{,}6 \cdot 10^{-7}$	$D = 653{,}5 \cdot 10^{-7}$

$p = 13{,}07$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}90689 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}82700 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}61601 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}21099 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 16{,}633$	$t_k = 14{,}939$	$t_\Delta = 17{,}495$
$Q/l = 682{,}7 \cdot 10^{-7}$	$q/k = 756{,}2 \cdot 10^{-7}$	
$Q/c_1 = 484{,}40$	$q/c_2 = 60{,}809$	
$m_1^2 = 29{,}44$	$m_2^2 = 3{,}341$	
$x_1^2 + m_1^2 = 462{,}53$	$x_2^2 + m_2^2 = 52{,}62$	
$M = 651{,}9 \cdot 10^{-7}$	$N = 654{,}4 \cdot 10^{-7}$	$D = 651{,}1 \cdot 10^{-7}$

$p = 3{,}010$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}90550 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}83225 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}61753 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}21472 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 16{,}975$	$t_k = 15{,}229$	$t_\Delta = 17{,}860$
$Q/l = 670{,}1 \cdot 10^{-7}$	$q/k = 742{,}4 \cdot 10^{-7}$	
$Q/c_1 = 475{,}37$	$q/c_2 = 59{,}700$	
$m_1^2 = 29{,}43$	$m_2^2 = 3{,}341$	
$x_1^2 + m_1^2 = 458{,}72$	$x_2^2 + m_2^2 = 51{,}587$	
$M = 639{,}6 \cdot 10^{-7}$	$N = 640{,}0 \cdot 10^{-7}$	$D = 638{,}5 \cdot 10^{-7}$

In dieser Tabelle sieht man in der ersten Kolonne die Messungen und die hieraus berechneten Werte für den langen Draht; in der zweiten Kolonne die entsprechenden Werte für den kurzen Draht und in der dritten Kolonne die Werte, wenn wir die Goldschmidtsche Methode verwenden.

Aus diesen Werten sehen wir, wie auch in den folgenden Tabellen, daß der Unterschied zwischen M und N höchstens

$^1/_2$ Proz. beträgt, und daß dieser Unterschied unabhängig von dem verwendeten Druck ist; dieser Unterschied von höchstens $^1/_2$ Proz. ist nicht größer, als man übereinstimmend mit der Genauigkeit der Methode erwarten kann.

Wir dürfen also hieraus schließen, daß der Einfluß der Strömungen hinreichend klein gewesen ist, und daß die Methode von Goldschmidt, in Übereinstimmung mit den Berechnungen, für die verwendeten Doppelapparate anwendbar ist.

Aus diesen Messungen erhalten wir:

p_{cm}	$D \cdot 10^7$	t_Δ	$(D-\Sigma)\cdot 10^7$	$(D-\Sigma)'\cdot 10^7$	$(D-\Sigma)'\cdot 10^7_{korr.}$
28,35	653,4	17,43	652,5	633,4	635,3
13,07	651,1	17,49	650,2	631,3	635,4
3,01	638,5	17,86	637,6	618,6	635,9

In der vierten Kolonne von dieser Tabelle finden wir den Wärmeverlust korrigiert für die Strahlung Σ, welche für diesen dünnen Platindraht sehr klein ist. — Aus den Abmessungen und der Strahlungsformel für Platin findet man $\Sigma = 0{,}9 \cdot 10^{-7}$ pro Grad Temperaturunterschied und pro cm Länge des Drahtes. In der fünften Kolonne findet man dieselbe Größe reduziert auf 0° C mittels des bekannten Temperaturkoeffizienten, $\frac{m}{2} = 0{,}001705$.[1]) In der sechsten Kolonne steht dieselbe Größe korrigiert für den Temperatursprung mittels der Formel:

$$(D-\Sigma)'_{korr.} = (D-\Sigma)'\left(1+\frac{0{,}085}{p}\right)$$

in Übereinstimmung mit dem früheren gefundenen Wert für γ/λ.

Berechnen wir hieraus die Wärmeleitfähigkeit der trockenen kohlensäurefreien atmosphärischen Luft bei 0° C, erhalten wir:

$$\underline{K_0 = 573.8 \cdot 10^{-7}}\ \text{g·cal/cm·grad·sec}.$$

Die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand können wir für Luft vernachlässigen, weil diese nur 0,3 ‰ beträgt.

Neon. Mit demselben Doppelapparat, Nr. 4, wurde hiernach eine Reihe von Messungen bei niedrigen Temperaturen ausgeführt.[2]) Nach der Beendigung dieser Messungen wurden

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 352. 1917.

2) Sophus Weber, Kon. Akad. d. W. te Amsterdam XXVI. S. 1338. 1918.

die Widerstände W_0 und w_0 bei 0° C wieder sehr genau gemessen, und die folgenden Werte als Mittelwerte von mehreren Bestimmungen gefunden:

$$W_0 = 4{,}57684\ \Omega \quad \text{und} \quad w_0 = 1{,}54151\ \Omega.$$

Hiernach wurde eine Reihe von Präzisionsmessungen für Neon bei 0° C genommen. Die Resultate und die hieraus berechneten Werte findet man in der folgenden Tabelle:

$p = 35{,}74$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}91479 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}69106 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}57628 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}11478 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 8{,}689$	$t_k = 8{,}056$	$t_\Delta = 8{,}996$
$Q/c_1 = 901{,}62$	$q/c_2 = 110{,}08$	
$m_1^2 = 29{,}49$	$m_2^2 = 3{,}35$	
$x_1^2 + m_1^2 = 871{,}56$	$x_2^2 + m_2^2 = 99{,}18$	
$M = 1228{,}6 \cdot 10^{-7}$	$N = 1230{,}4 \cdot 10^{-7}$	$D = 1229{,}3 \cdot 10^{-7}$

$p = 11{,}78$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}91490 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}69350 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}57701 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}11649 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 8{,}813$	$t_k = 8{,}176$	$t_\Delta = 9{,}137$
$Q/c_1 = 889{,}44$	$q/c_2 = 108{,}52$	
$m_1^2 = 29{,}49$	$m_2^2 = 3{,}35$	
$x_1^2 + m_1^2 = 859{,}58$	$x_2^2 + m_2^2 = 97{,}69$	
$M = 1211{,}8 \cdot 10^{-7}$	$N = 1214{,}6 \cdot 10^{-7}$	$D = 1211{,}0 \cdot 10^{-7}$

$p = 4{,}18$ cm Hg
$E_{10} = 9{,}91444 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 4{,}69978 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}57886 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 3{,}12092 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 9{,}181$	$t_k = 8{,}499$	$t_\Delta = 9{,}528$
$Q/c_1 = 854{,}87$	$q/c_2 = 104{,}50$	
$m_1^2 = 29{,}49$	$m_2^2 = 3{,}35$	
$x_1^2 + m_1^2 = 825{,}61$	$x_2^2 + m_2^2 = 93{,}87$	
$M = 1163{,}7 \cdot 10^{-7}$	$N = 1166{,}8 \cdot 10^{-7}$	$D = 1162{,}1 \cdot 10^{-7}$

Aus dieser Tabelle sehen wir wieder, daß die Werte von M, N und D bei demselben Druck innerhalb der Genauigkeit der Messungen dieselbe Größe haben, obwohl es scheint, daß eine kleine systematische Abweichung zwischen M und N auch hier vorhanden ist. Wo diese Abweichung scheinbar unabhängig von dem Druck ist, wäre es anzunehmen, daß diese durch einen Fehler in einem von den Abmessungen des Apparates zu suchen wäre; in jedem Falle ist der Unterschied so gering, daß wir diesen vernachlässigen können und hieraus

ableiten, daß diese Messungen nicht durch Konvektion beeinflußt sind.

Aus diesen Messungen finden wir in derselben Weise wie bei den Berechnungen für atmosphärische Luft:

p_{cm}	t_Δ	$D \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)\cdot 10^7$	$(D-\Sigma)'\cdot 10^7$	$(D-\Sigma)'\cdot 10^7{}_{korr.}$
35,74	8,996	1229,3	1228,4	1213,6	1222,8
11,73	9,187	1211,0	1210,1	1195,3	1222,8
4,18	9,528	1162,1	1161,2	1146,4	1221,4

wo $\frac{m}{2} = 0{,}001360$ und $(D-\Sigma)'_{korr.} = (D-\Sigma)\left(1+\frac{0{,}270}{p}\right)$, in Übereinstimmung mit den früheren Bestimmungen von dem Temperaturkoeffizient und dem Temperatursprung.

Berechnen wir hieraus die absolute Wärmeleitfähigkeit des Neons bei 0° C, so erhalten wir, nachdem die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand eingeführt worden ist:

$$K_0 = 1103{,}9 \cdot 10^{-7}\ \text{g} \cdot \text{cal/cm} \cdot \text{grad} \cdot \text{sec}.$$

Messungen mit dem Doppelapparat Nr. 6

Atmosphärische Luft. Für trockene kohlensäurefreie atmosphärische Luft wurden die in der folgenden Tabelle aufgegebenen Werte gefunden:

$p = 46{,}42$ cm Hg
$E_{10} = 6{,}58363 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_i = 3{,}66665 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}97695 \cdot 10^{-1}$ V	$E_i - E_k = 2{,}68970 \cdot 10^{-1}$ V
$t_i = 7{,}148$	$t_k = 6{,}361$	$t_\Delta = 7{,}435$
$Q/c_1 = 673{,}63$	$q/c_2 = 53{,}634$	
$m_1^2 = 18{,}23$	$m_2^2 = 1{,}295$	
$x_1^2 + m_1^2 = 647{,}51$	$x_2^2 + m_2^2 = 45{,}788$	
$M = 651{,}0 \cdot 10^{-7}$	$N = 650{,}9 \cdot 10^{-7}$	$D = 650{,}7 \cdot 10^{-7}$

$p = 25{,}13$ cm Hg
$E_{10} = 6{,}58329 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_i = 3{,}66683 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}97695 \cdot 10^{-1}$ V	$E_i - E_k = 2{,}68988 \cdot 10^{-1}$ V
$t_i = 7{,}174$	$t_k = 6{,}376$	$t_\Delta = 7{,}466$
$Q/c_1 = 671{,}10$	$q/c_2 = 53{,}505$	
$m_1^2 = 18{,}23$	$m_2^2 = 1{,}295$	
$x_1^2 + m_1^2 = 644{,}03$	$x_2^2 + m_2^2 = 45{,}660$	
$M = 647{,}5 \cdot 10^{-7}$	$N = 649{,}1 \cdot 10^{-7}$	$D = 648{,}0 \cdot 10^{-7}$

$p = 3{,}862$ cm Hg
$E_{10} = 6{,}58271 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 3{,}66823 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}97727 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 2{,}69096 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 7{,}302$	$t_k = 6{,}482$	$t_\Delta = 7{,}601$
$Q/c_1 = 659{,}50$	$q/c_2 = 52\,630$	
$m_1^2 = 18{,}23$	$m_2^2 = 1{,}295$	
$x_1^2 + m_1^2 = 633{,}65$	$x_2^2 + m_2^2 = 44{,}854$	
$M = 637{,}1 \cdot 10^{-7}$	$N = 637{,}6 \cdot 10^{-7}$	$D = 636{,}6 \cdot 10^{-7}$

Hierauf erhält man in derselben Weise wie früher:

p_{cm}	t_Δ	$D \cdot 10^7$	$(D-\Sigma) \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)' \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)' \cdot 10^7{}_{korr.}$
46,42	7,435	650,7	649,8	641,6	642,7
25,13	7,466	648,0	647,1	639,0	641,1
3,86	7,601	636,6	635,7	627,6	641,5

und mit Hilfe der Abmessungen von dem Doppelapparat Nr. 6

$$K_0 = 574{,}2 \cdot 10^{-7}\ \text{g} \cdot \text{cal}/\text{cm} \cdot \text{grad} \cdot \text{sec},$$

in vollständiger Übereinstimmung mit der Bestimmung mittels des Doppelapparates Nr. 4.

Wasserstoff. Infolge verschiedener Umstände wurden leider mit diesem Gase zu wenige Messungen vorgenommen, und sind diese, weil die verwendeten Drucke nicht hinreichend groß waren, nicht genügend für eine einwandfreie Präzisionsbestimmung der absoluten Leitfähigkeit für diese Gasart. — Die Messungen haben jedenfalls Interesse zur Beleuchtung der hier verwendeten Methode.

In der folgenden Tabelle findet man die Messungen und die daraus berechneten Werte:

$p = 15{,}72$ cm Hg
$E_{10} = 10{,}47543 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 5{,}73388 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}53182 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 4{,}20206 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 2{,}609$	$t_k = 2{,}522$	$t_\Delta = 2{,}641$
$Q/c_1 = 4592{,}7$	$q/c_2 = 337{,}48$	
$m_1^2 = 46{,}15$	$m_2^2 = 3{,}28$	
$x_1^2 + m_1^2 = 4524{,}8$	$x_2^2 + m_2^2 = 318{,}66$	
$M = 4549 \cdot 10^{-7}$	$N = 4531 \cdot 10^{-7}$	$D = 4552 \cdot 10^{-7}$

$p = 9{,}40$ cm Hg
$E_{10} = 10{,}4726 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 5{,}73395 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 1{,}53180 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 4{,}20215 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 2{,}682$	$t_k = 2{,}588$	$t_\Delta = 2{,}717$
$Q/c_1 = 4467{,}7$	$q/c_2 = 328{,}85$	
$m_1^2 = 46{,}15$	$m_2^2 = 3{,}28$	
$x_1^2 + m_1^2 = 4400{,}8$	$x_2^2 + m_2^2 = 310{,}27$	
$M = 4425 \cdot 10^{-7}$	$N = 4411 \cdot 10^{-7}$	$D = 4426 \cdot 10^{-7}$

Hieraus sehen wir, daß die Werte von M, N und D auch in diesem Falle innerhalb der Genauigkeit dieselben sind. — Wir erhalten hieraus:

p_{cm}	t_Δ	$D \cdot 10^7$	$(D-\Sigma) \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)\gamma \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)\gamma \cdot 10^7{}_{korr.}$
15,72	2,641	4552	4551	4534	4736
9,40	2,717	4426	4425	4409	4738

wo $\frac{m}{2} = 0{,}01402$ und $(D-\Sigma)\gamma_{korr.} = (D-\Sigma)\gamma\left(1+\frac{0{,}70}{p}\right)$.

Die Korrektion für den Temperatursprung ist gemacht in Übereinstimmung mit meinen früheren Messungen, welche $\gamma/\lambda = 7{,}56$ gegeben haben; wo diese Korrektion eben für Wasserstoff bei niedrigen Drucken sehr groß ist, entsteht hierdurch eine bedeutende Unsicherheit in dem absoluten Wert für die Wärmeleitfähigkeit. Diese wird nach Einführung der Korrektion wegen der Dicke der Glaswand aus dem Wert für $(D-\Sigma)\gamma \cdot 10^7{}_{korr.}$ gefunden zu:

$$K_0 = 4238 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{g \cdot cal/cm \cdot grad \cdot sec}.$$

Kohlensäure. Für reine trockene Kohlensäure habe ich mit dem Doppelapparat Nr. 6 eine sehr lange und genaue Messungsreihe vorgenommen; auch weil ich für dieses Gas bei meinen früheren Messungen Schwierigkeit mit den Konvektionsströmungen gehabt habe, in der Weise, daß es mir damals nicht gelungen ist den Einfluß von den Konvektionsströmungen hinreichend zu eliminieren. Die Messungen und die daraus berechneten Werte stehen in der folgenden Tabelle:

$p = 21{,}56$ cm Hg
$E_{10} = 4{,}47473 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_1 = 2{,}47570 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}65965 \cdot 10^{-1}$ V	$E_1 - E_2 = 1{,}81605 \cdot 10^{-1}$ V
$t_1 = 5{,}409$	$t_k = 4{,}630$	$t_\Delta = 5{,}693$
$Q/c_1 = 408{,}50$	$q/c_2 = 33{,}818$	
$m_1{}^2 = 8{,}42$	$m_2{}^2 = 0{,}598$	
$x_1{}^2 + m_1{}^2 = 387{,}97$	$x_2{}^2 + m_2{}^2 = 27{,}402$	
$M = 390{,}1 \cdot 10^{-7}$	$N = 389{,}6 \cdot 10^{-7}$	$D = 390{,}0 \cdot 10^{-7}$

$p = 15{,}66$ cm Hg
$E_{10} = 4{,}47450 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 2{,}47565 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}65960 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 1{,}81605 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 5{,}416$	$t_k = 4{,}621$	$t_\Delta = 5{,}706$
$Q/c_1 = 407{,}90$	$q/c_2 = 33{,}876$	
$m_1^2 = 8{,}42$	$m_2^2 = 0{,}598$	
$x_1^2 + m_1^2 = 387{,}40$	$x_2^2 + m_2^2 = 27{,}458$	
$M = 389{,}5 \cdot 10^{-7}$	$N = 390{,}3 \cdot 10^{-7}$	$D = 389{,}1 \cdot 10^{-7}$

$p = 6{,}28$ cm Hg
$E_{10} = 4{,}47435 \cdot 10^{-1}$ Volt

$E_l = 2{,}47593 \cdot 10^{-1}$ V	$E_k = 0{,}65969 \cdot 10^{-1}$ V	$E_l - E_k = 1{,}81624 \cdot 10^{-1}$ V
$t_l = 5\,453$	$t_k = 4{,}669$	$t_\Delta = 5{,}789$
$Q/c_1 = 405{,}18$	$q/c_2 = 33{,}536$	
$m_1^2 = 8{,}42$	$m_2^2 = 0{,}598$	
$x_1^2 + m_1^2 = 384{,}73$	$x_2^2 + m_2^2 = 27{,}144$	
$M = 386{,}8 \cdot 10^{-7}$	$N = 385{,}9 \cdot 10^{-7}$	$D = 386{,}9 \cdot 10^{-7}$

$p = 1{,}641$ cm Hg
$E_{10} = 4{,}47430 \cdot 10^{-1}$ Volt

. . . . .	. . . . .	$E_l - E_k = 1{,}81707 \cdot 10^{-1}$ V
. . . . .	. . . . .	$t_\Delta = 5{,}862$
. . . . .	. . . . .	$D = 378{,}8 \cdot 10^{-7}$

$p = 0{,}740$ cm Hg
$E_{10} = 4{,}47403 \cdot 10^{-1}$ Volt

. . . . .	. . . . .	$E_l - E_k = 1{,}81865 \cdot 10^{-1}$ V
. . . . .	. . . . .	$t_\Delta = 6{,}107$
. . . . .	. . . . .	$D = 364{,}0 \cdot 10^{-7}$

Aus dieser Tabelle sieht man deutlich, daß die Werte für M und N bei allen Drucken dieselben sind innerhalb der Meßgenauigkeit, woraus folgt, daß keine Konvektion die Wärmeleitung beeinflußt hat. In derselben Weise, wie früher, erhalten wir:

p_{cm}	t_Δ	$D \cdot 10^7$	$(D-\Sigma) \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)' \cdot 10^7$	$(D-\Sigma)' \cdot 10^7_{korr.}$
21,56	5,693	390,0	389,1	382,8	383,8
15 66	5,706	389,1	388,2	381,9	383,2
6,28	5,739	386,9	386,0	379,3	382,6
1,641	5,862	378,8	377,9	371,8	384,0
0,740	6,107	364,0	363,1	357,2	383,8

wo $\frac{m}{2} = 0{,}00276$ und $(D - \Sigma)'_{\text{korr.}} = (D - \Sigma)\left(1 + \frac{0{,}055}{p}\right)$, in vollständiger Übereinstimmung mit meinen früheren Bestimmungen für den Temperatursprung in Kohlensäure.

Für die absolute Wärmeleitfähigkeit bei 0° C für reine trockene Kohlensäure erhalten wir hieraus:

$$K_0 = 343{,}1 \cdot 10^{-7}\ \text{g·cal/cm·grad·sec.}$$

In der folgenden Tabelle habe ich meine früheren und diese neuen Bestimmungen für die absolute Wärmeleitfähigkeit der Gase bei 0° C zusammengestellt:

	Frühere Bestimmungen	Neue Messungen		Diff. in %
Atm. Luft	568,0·10^{-7}	573,8·10^{-7}	574,2·10^{-7}	1
Wasserstoff	4165 „			
Neon	1089 „	1104 ·10^{-7}		1,5
Helium	3438 „			
Argon	385,0 „			
Stickstoff	566,0 „			
Sauerstoff	576,8 „			
Methan	720,0 „			
Kohlensäure	339,3 „		343,1·10^{-7}	1
Stickoxydul	353,0 „			

Wir sehen hieraus, daß die neuen Messungen etwa 1 Proz. größer sind als die alten Werte, und es wäre, da es sich scheinbar hier um eine systematische Abweichung von ungefähr 1 Proz. handelt, natürlich diesen Unterschied in den Apparatkonstanten zu suchen; diese Erklärung ist aber nach meiner Auffassung ausgeschlossen, weil diese Konstanten in beiden Untersuchungen mit der äußersten Genauigkeit und der größten Sorgfalt bestimmt und kontrolliert sind. — Da die alten Messungen alle kleiner sind als die neuen Messungen, und da man sicher annehmen darf, daß diese letzten Messungen nicht durch Konvektion beeinflußt sind, ist es mir noch nicht möglich eine annehmbare Erklärung für diesen Unterschied zu geben.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Messungen von Schneider[1]) für Wasserstoff gut mit meinen alten Messungen übereinstimmen, während er für trockene

1) E. Schneider, a. a. O.

kohlensäurefreie atmosphärische Luft einen Wert von etwa 4 Proz. größer gefunden hat.

Die neueste Bestimmung für trockene, kohlensäurefreie atmosphärische Luft ist ausgeführt von Gregory und Archer[1]) nach der Goldschmidtschen Methode und mit vertikaler Aufstellung; sie finden bei 0° C und für $\Delta t = 15{,}697°$, $K = 591{,}4 \cdot 10^{-7}$.

Reduzieren wir diesen Wert auf 0° C mittels $\frac{m}{2} = 0{,}001705$, so erhalten wir:

$$K_0 = 576{,}1 \cdot 10^{-7}\ \text{g·cal/sec·grad·cm},$$

also vollständig übereinstimmend mit meinen neuen Messungen, welche im Mittel geben:

$$K_0 = 574{,}0 \cdot 10^{-7}\ \text{g·cal/sec·grad·cm}.$$

Es wäre mit Rücksicht auf diese Differenzen, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben, von großer Bedeutung, wenn diese für die kinetische Gastheorie wichtigen Größen auch auf anderem Wege, z. B. mit einer Schutzring-Plattenmethode, bestimmt wurden.

Die Messungen, welche ich hier veröffentlicht habe, sind schon im Jahre 1916 in „Het Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken", Eindhoven in Holland ausgeführt, und es ist mir eine angenehme Pflicht den Hrn. Direktoren A. F. Philips und Dr. Ing. G. L. F. Philips meinen besten Dank auszusprechen. — Auch der Direktion des Dänischen Carlsbergfonds bin ich für gewährleistete Hilfe zu Dank verpflichtet.

1) H. Gregory u. C. T. Archer, Phil. Mag. (7) 1. S. 594. 1926.

(Eingegangen 8. Januar 1927)

3. *Messungen im Strahlungsfelde einer in Grund- und Oberschwingungen erregten stabförmigen Antenne;*

von Ludwig Bergmann

(Marburger Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel VIII und IX)

A. Einleitung

Bis vor wenigen Jahren wurden in der drahtlosen Nachrichtenübermittelung beim Verkehr über große Entfernungen nur Wellenlängen über 1000 m benutzt und man ging beim transozeanischen Verkehr sogar zu Wellenlängen über 10000 m bis zu 24000 m über. Es waren hierfür verschiedene Gründe maßgebend. Berechnet man beispielsweise für eine bestimmte Entfernung die Empfangsenergien in Abhängigkeit von der Wellenlänge unter der Annahme, daß der Sender immer mit der gleichen Energie belastet wird, so ergibt sich eine Kurve der Fig. 1, die mit den praktisch erhaltenen Ergebnissen recht gut übereinstimmt. Für Wellenlängen unter 1000 m ist für die Entfernung 6000 km die Empfangsenergie praktisch gleich Null. Außerdem sind bei der Benutzung langer Wellen die Unterschiede zwischen den Nacht- und Tagwerten der Empfangsenergie wesentlich geringer als bei den kurzen Wellen und die lästigen Schwankungen der Empfangsenergie, die bei kurzen Wellen unter 1000 m in den Dämmerungs- und Nachtzeiten in ganz unregelmäßiger Weise störend auftreten, fallen bei den langen Wellen fast vollkommen weg. Aus all diesen Gründen kam man überhaupt nicht auf den Gedanken, zum Verkehr über große Entfernungen kurze Wellenlängen anzuwenden.

Vor etwa zwei Jahren zeigten aber amerikanische Amateure, daß es mit elektrischen Wellen unter 100 m möglich ist, mit ganz kleinen Sendeenergien große Reichweiten zu erzielen. Mit wenigen Watt Senderleistung ist heute ein Verkehr auf Entfernungen über 10000 km ohne weiteres möglich, und es

sind bereits eine ganze Anzahl von Kurzwellensendern auf den Wellen von 20—100 m in den drahtlosen Überseeverkehr von den einzelnen Sendegesellschaften eingesetzt worden.

Die Verwendung der kurzen elektrischen Wellen zum Senden hat nun eine ganze Reihe interessanter Fragen ergeben. Zunächst ist es die Frage, warum gerade bei den kurzen elektrischen Wellen unter 100 m die Ausbreitungsvorgänge so überaus günstig sind. Diese Frage ist eindeutig noch nicht gelöst. Dann sind es aber die Vorgänge der Ausstrahlung bei der Sendeantenne, die sich unter gewissen Bedingungen bei der Benutzung kurzer Wellen ganz anders gestalten als bisher bei den langen Wellen. Im allgemeinen wurde bisher eine Sendeantenne stets in der Grundschwingung erregt, d. h. die Eigenschwingung der Antenne war gleich der benutzten Sendewelle.

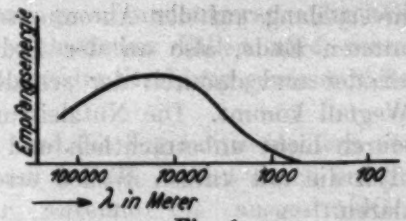


Fig. 1

Die Antenne wird dabei in der Nähe ihrer Erdung erregt; an der Erdungsstelle ergibt sich ein Strombauch, während an der Spitze der Antenne ein Spannungsbauch und ein Stromknoten sich ausbildet. Die benutzte Wellenlänge ist durchweg groß gegen die wirksame Antennenhöhe. Mit großer Annäherung läßt sich dann der „Strahlungswiderstand" der Antenne, der maßgebend ist für die wirklich ausgestrahlte Leistung berechnen nach der Rüdenbergschen Formel:

$$w_s = 160\,\pi^2 \left(\frac{h_w}{\lambda}\right)^2 \qquad (h_w = \text{wirksame Antennenhöhe})$$

Um eine möglichst große Strahlungsleistung bei gegebener Wellenlänge und Senderenergie zu erzielen, muß man h_w möglichst groß machen. Praktisch ergeben sich natürlich sehr bald Grenzen. Den günstigsten Fall stellt die gewöhnliche Markoniantenne, ein einfacher senkrechter Draht, dar, der in einer Viertelwellenlänge schwingt. Dann ist

$$h_w = \frac{2}{\pi}\,l = \frac{2}{\pi}\,\frac{\lambda}{4} \qquad (l = \text{tatsächliche Antennenhöhe})$$

$$w_s = 36{,}6 \text{ Ohm.}$$

Schon bei einer Wellenlänge von 1000 m läßt sich dieser Fall aber kaum erreichen und bei noch größeren Wellenlängen etwa denen der Großstationen, die über 10000 m liegen, ist infolge der geringen wirksamen Antennenhöhe der Strahlungswiderstand kleiner als 1 und kommt in die Größenordnung der Verlustwiderstände der Antennenanlage wie Ohmscher Antennenwiderstand, Erdungswiderstand usw., so daß nur ein ganz geringer Prozentsatz der in die Antenne hineingesteckten Energie die Antenne als Nutzstrahlung verläßt. Bei Wellenlängen unter 100 m läßt es sich aber sehr leicht erreichen, daß die Antennenhöhe ein Viertel der Wellenlänge ist und es macht keine Schwierigkeiten, die Antenne sogar in Oberschwingungen zu erregen. Für den Fall $h = \frac{1}{2}\lambda$ läßt sich so der Strahlungswiderstand auf etwa 100 erhöhen. Gleichzeitig ist man in der Lage, die Stromverteilung auf der Antenne so einzurichten, daß sich am unteren Ende, also an der Erdungsstelle, ein Stromknoten befindet und dadurch der schädliche Erdungswiderstand in Wegfall kommt. Die Nutzleistung der Anlage steigert sich dadurch nicht unbeträchtlich und es lassen sich hierdurch zum Teil die mit kurzen Wellen erreichten großen Reichweiten erklären.

Es zeigt sich aber weiterhin, daß in dem Falle, wo die Antenne in Oberschwingungen erregt wird, die ausgestrahlte Energie den Antennendraht nicht mehr senkrecht, also bei senkrechter Antenne parallel zur Erdoberfläche verläßt, wie dies der Fall ist bei einer in der Grundschwingung erregten Antenne, sondern je nach der Zahl der benutzten Oberschwingungen und ihrer Verteilung auf dem Antennendraht unter einem spitzen Winkel gegen die Antennenrichtung, also bei senkrechter Antenne schräg nach oben ausgestrahlt wird. Es kann aber auch vorkommen, daß besonders bei Erregung der Antenne in höheren Oberschwingungen die ausgestrahlte Energie sich in mehrere Teile aufspaltet, die unter verschiedenen Winkeln gegen die Antennenrichtung ausgestrahlt werden. Theoretisch sind diese Verhältnisse zuerst von Abraham[1]) für den Fall eines geraden Stabes, der in Grund- und Oberschwingungen erregt wird, behandelt worden. Die Bilder des Ver-

1) M. Abraham, Eigenschwingungen des stabförmigen Erregers. Ann. d. Phys. **66.** S. 435. 1898. Funkentelegraphie und Elektrodynamik. Phys. Zeitschr. **22.** S. 329. 1901.

laufs der elektrischen Kraftlinien sind für diese Fälle von Hack[1]) gezeichnet worden. Ganz allgemein ist das Problem dann noch von van der Pol[2]) theoretisch behandelt worden für den Fall, daß die Antenne durch eingeschaltete Kapazitäten und Selbstinduktionen am oberen und unteren Ende beschwert wird. Experimentell sind dann noch von Kiebitz[3]) die harmonischen Oberschwingungen eines durch Funken erregten stabförmigen Erregers nachgewiesen worden und die Knoten und Bauchflächen der magnetischen Kraft in der näheren Umgebung des Erregers näherungsweise entsprechend der theoretischen Berechnung von Abraham festgestellt worden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Strahlung von stabförmigen Antennen experimentell zu untersuchen. Die Antennen werden sowohl in der Grundschwingung als auch in den verschiedenen gerad- und ungeradzahligen Oberschwingungen erregt. In verschiedenen Fällen wird versucht, durch eingeschaltete Spulen die Strahlung gewisser Teile der Antenne zu verhindern.

Praktisch sind die Ergebnisse insofern von Wert, als man beim Senden mit kurzen Wellen durch entsprechende analoge Erregung der Antenne die ausgestrahlte Energie unter gewissen Winkeln gegen die Antenne aussenden kann und sie von vornherein in solche Höhe der Atmosphäre schicken kann, wo z. B. nach der Theorie von Larmor[4]) die Ausbreitung der elektrischen Wellen eine besonders günstige ist. Ferner ergibt sich die Möglichkeit mit solchen Antennen, bei denen die gesamte Strahlung schräg nach oben ausgestrahlt wird, ionisierte oder brechende Lagen in der Atmosphäre aufzufinden.

B. Bau der Apparatur

1. Der Sender

Es war von vornherein klar, daß für die erwähnten Untersuchungen nur ein Sender mit hinreichend kleiner Wellen-

1) F. Hack, Das elektromagnetische Feld in der Umgebung eines linearen Oszillators. Ann. d. Phys. **14**. S. 539. 1904.

2) van der Pol, jun., Über die Wellenlängen und Strahlung mit Kapazität und Selbstinduktion beschwerter Antennen. Jahrb. d. drahtlosen Telegraphie **13**. S. 217. 1918.

3) F. Kiebitz, Ann. d. Phys. **5**. S. 872. 1901.

4) J. Larmor, Die Ausbreitung der elektrischen Wellen um die Erde. Phil. Mag. **48**. S. 1025. 1924.

länge in Betracht kam, einmal damit die Ausdehnung der Sendeantenne bei Erregung in höheren Oberschwingungen nicht zu groß wurde, und andererseits damit die Wellenlänge klein blieb im Verhältnis zu der Entfernung, in der die Empfangsmessungen ausgeführt wurden. Letztere ließ sich nicht beliebig vergrößern, da als Empfänger nur ein einfacher Detektorempfänger in Verbindung mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer verwendet werden konnte. Die Benutzung von Spiegelgalvanometer oder die Verwendung besonderer Verstärkereinrichtungen am Empfänger mußten wegen der leichten Transportierbarkeit der ganzen Empfängerapparatur vermieden werden.

Mit Hilfe der modernen Hochvakuum-Elektronenröhren ist man heute in der Lage, ungedämpfte elektrische Wellen bis herunter zu 30 cm Wellenlänge zu erzeugen. Die Herstellung der ganz kurzen Wellen unter 100 cm gelingt dabei einwandfrei nur nach der von Barkhausen und Kurz[1]) angegebenen Methode. Diese kam aber für die vorgenannten Zwecke nicht in Frage. Einmal eignen sich nur ganz besondere Röhren zu dieser Schwingungserzeugung, und die erhaltenen Wellenlängen sind in starkem Maße abhängig von den Betriebsspannungen der Röhren. Ferner aber liegt die Röhre selbst im Strombauch des betreffenden Schwingungskreises und es ist daher nicht ohne weiteres möglich, Gebilde in Oberschwingungen zu erregen, ohne daß man Gefahr läuft, daß die Grundschwingung in verstärktem Maße auftritt und dann die Messungen stört. Ferner ist die Intensität der Schwingungen nicht besonders groß, und die Parallelschaltung mehrerer Röhren zur Erhöhung der Intensität ist nur mit Hilfe besonderer Kunstgriffe möglich. Mit den gewöhnlichen Röhrensenderschaltungen, bei denen die Schwingungserzeugung durch eine sogenannte Rückkoppelung zwischen den Anoden und Gitterkreis aufrechterhalten wird, gelingt es unter Verwendung gewöhnlicher Senderröhren, Wellenlängen bis herunter zu 3 m Wellenlänge mit ziemlicher Konstanz zu erzielen. Hierbei besteht die Selbstinduktion des Schwingungskreises nur aus einer einfachen Drahtschleife, während die Kapazität des Kreises von der inneren Röhrenkapazität zwischen Anode und Gitter gebildet wird. Diese innere Röhrenkapazität, zu der noch die

1) Barkhausen u. Kurz, Physikal. Zeitschr. 21. S. 1. 1921.

Kapazitäten der Zuleitungsdrähte hinzukommen, ist auch der Grund dafür, weshalb sich nicht noch kleinere Wellenlängen herstellen lassen. Nach einem aus der Röhrentechnik her bekannten Satze gibt es für die Selbstinduktion eines Röhrensenders bei gegebener Rückkoppelung, Röhrenkonstanten, Widerstand und Kapazität des Kreises eine untere Grenze, unterhalb der die Röhre im Kreise keine Schwingungen mehr unterhalten kann. Bei den gewöhnlichen Senderöhren ist aber die Eigenkapazität der Röhren bereits so groß, daß man mit der Wellenlänge nicht unter 3 m herunterkommt. Will man gleichzeitig die Sendeintensität möglichst groß machen, so gelingt dies nur unter Verwendung größerer Röhrentypen bzw. durch Parallelschaltung mehrerer kleinerer Röhren, wodurch aber in jedem Falle die störende Eigenkapazität des Röhrensystems erhöht und die Wellenlänge vergrößert wird.

Von Eccles und Jordan[1]) wurde 1919 eine Schaltung angegeben, die sich als sogenannte Gegentaktschaltung in die Röhrensendertechnik eingebürgert hat. Diese Schaltung erlaubt es, noch Wellen unter 3 m zu erzeugen. Es werden zur Schwingungserzeugung zwei Röhren benutzt, die so in den Schwingungskreis eingeschaltet sind, daß die Eigenkapazitäten der beiden Röhren hintereinander liegen und somit die resultierende Kapazität des Schwingungskreises gleich der halben Kapazität einer Röhre bei Verwendung gleicher Röhrentypen ist. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität des Senders durch die Benutzung von zwei Röhren auf das doppelte. Die Schaltung zeigt Fig. 2.

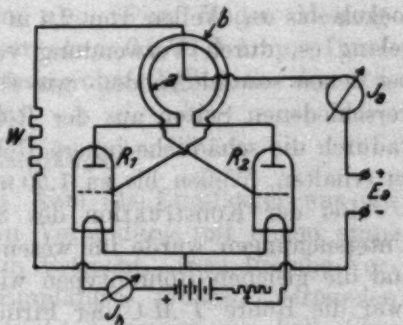


Fig. 2

Der Schwingungskreis besteht aus dem Drahtkreis *a* als Selbstinduktion und den hintereinandergeschalteten Kapazitäten der beiden Röhren *R* 1 und *R* 2. Mit dem Drahtkreis *a* ist induktiv die Drahtschleife *b* gekoppelt, deren Enden zu den beiden Gittern der Röhren geführt sind. Dabei ist die

1) Eccles u. Jordan, Electrician 83. S. 299. 1919.

Polung so getroffen, daß die Rückkoppelung im richtigen Sinne stattfindet. Die Zuführung der Anodenspannung E_a erfolgt in der Mitte des Drahtkreises a, und die Mitte der Drahtschleife b ist über einen Widerstand von etwa 5000 Ohm mit den Kathoden der beiden Röhren verbunden. Der eingeschaltete Widerstand W soll das Auftreten schädlicher Gitterströme verhindern. Durch die vollkommen symmetrische Leitungsführung ist erreicht, daß weder in der Zuführung zum Anodenkreis a noch in der Zuführung zum Gitterkreis b Hochfrequenzwechselströme fließen, da in der Mitte beider Spulen Knoten der Wechselspannung liegen. Die Zuführungsdrähte sind daher auch nicht von störendem Einfluß auf die Abstimmung der Kreise. Die Röhren selbst arbeiten im Gegentakt, da zwischen den beiden Anoden um 180° phasenverschobene Wechselspannungen herrschen.

In dieser Form wurde die Ecclessche Schaltung zur Erzeugung kurzer Wellen zuerst von Holborn[1]) angewandt, der damit im allergünstigsten Falle bei Benutzung gewöhnlicher Senderöhren allerdings unter Entfernung des störenden Röhrensockels bis zu Wellen von 2,4 m herunter kam. M. Mesny[2]) gelang es, durch Verwendung von besonderen Spezialröhren, bei denen sowohl Anoden- wie Gitterzuführung getrennt nach verschiedenen Seiten aus der Röhre herausgeführt waren, um dadurch die schädliche innere Röhrenkapazität möglichst klein zu erhalten, Wellen bis zu 1,50 m zu erhalten.

Bei der Konstruktion des Senders zu den vorliegenden Untersuchungen wurde im wesentlichen die gleiche Schaltung und die gleichen Röhrentypen wie bei Mesny verwandt, und zwar die Röhre *T M C* der Firma Compagnie des Lampes in Paris. Der Heizstrom der Röhren betrug 2,8 Amp. bei einer Fadenspannung von 4 Volt. Die Schwingungsleistung jeder Röhre betrug etwa 6 Watt. Die Anodenspannung von 500 Volt wurde einer kleinen Umformermaschine entnommen, die primär an das städtische Lichtnetz von 220 Volt Gleichstrom angeschlossen war. Der Anodenstrom betrug pro Lampe etwa 90 Milliamp. Fig. 3, Taf. VIII zeigt den Zusammenbau des Senders. Deutlich sind die beiden Röhren mit den nach oben herausgeführten Gitter- und Anodenableitungen zu erkennen. Über den beiden Röhren befinden sich die beiden Drahtkreise, die

1) Holborn, Zeitschr. f. Physik **6**. S. 328. 1921.
2) M. Mesny, L'onde electrique **3**. S. 26. 1924.

den Anoden- und Gitterkreis bilden. Als Anodenkreis dient ein einfacher Drahtring von etwa 58 mm Durchmesser. Der aus gummiisoliertem Draht bestehende Gitterkreis ist von gleichem Durchmesser und direkt auf dem Anodenkreisring befestigt. In die Heizstromleitung zu beiden Röhren war je eine Drosselspule *D* von etwa 50 Windungen eingeschaltet (eine davon ist in Fig. 3 rechts unten sichtbar), die verhindern sollten, daß die als Zuleitung verwendete Doppellitze zu Schwingungen angestoßen wurde. Die mit diesen Sender erzielte Wellenlänge betrug 172 cm. Der Sender arbeitete sehr konstant. Auch während einer längeren Meßreihe, die oft mehrere Stunden dauerte, waren keinerlei Schwankungen festzustellen.

Die Ankoppelung der Antennendrähte geschah einfach in der Weise, daß die Mitte der geraden Antennenstäbe der Anodenkreisspule auf etwa 2 cm genähert wurden. Eine festere Ankoppelung etwa durch Verwendung einer Drahtschleife führte zu einem Aussetzen des Senders. Unter normalen Bedingungen betrug die Stromstärke im Strombauch eines in der Grundschwingung erregten, also 86 cm langen Messingdrahtes von 4 mm Durchmesser etwa 0,8—1,0 Amp. Durch aufgesteckte dünnwandige Messingrohre ließ sich der Antennendraht beliebig verlängern.

2. Der Empfänger

Wie bereits oben erwähnt, kam als Empfänger nur ein einfacher Detektorempfänger in Verbindung mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer in Betracht. Irgendwelche Verstärkungsvorrichtungen am Empfänger mußten vermieden werden, damit letzterer sich leicht transportieren ließ. Zur Ausmessung des Strahlungsfeldes der verschiedenen Antennen war es notwendig, daß der Empfänger in einer größeren Entfernung auf einem Kreis um den Sender als Mittelpunkt bewegt werden konnte. Die Antenne des Empfängers mußte sich ferner leicht in die Richtung des elektrischen Feldvektors einstellen lassen. Fig. 4 zeigt den Empfänger im Querschnitt und Fig. 5, Taf. VIII, in der Gesamtansicht. Auf einem 70 cm hohen, kräftigen, hölzernen Dreifuß ist in senkrechter Richtung verstellbar eine etwa 250 cm lange Holzstange befestigt. Diese trägt am oberen Ende eine runde Holzscheibe *b*, mit einer Bohrung in der Mitte, die als Lager für eine runde Holz-

stange c dient. Dieser Holzstab c hat eine Länge von etwa 1,50 m und ist an seinem unteren Ende in einem Drahtring d gelagert. Am oberen Ende des Stabes c befindet sich der eigentliche Empfänger. In einer Pertinaxplatte e sind zwei Metallbuchsen f befestigt, in die sich der Detektor g von oben einstecken läßt. An die beiden Metallbuchsen f sind direkt die Antennenstäbe h angelötet, die sich durch Aufstecken von dünnen Messingrohren beliebig verlängern lassen. Von den Metallbuchsen f führt eine doppeladrige, verdrillte Litze über zwei kleine Spulen i nach unten zu dem Meßinstrument m, auf dem an der Stange a angebrachten Tisch n. Damit die Litzenleitung ein ungehindertes Drehen des Stabes c gestattet, ist sie an den Lagerstellen im Inneren des Stabes verlegt. Die kleinen Spulen i (Durchmesser etwa 10 mm) sind mit je 100 Windungen dünnen isolierten Drahtes bewickelt und sollen als Drosselspulen verhindern, daß irgendwelche hochfrequente Schwingungen, die von der Litzenleitung aufgenommen werden, dem Detektor zugeführt und zu einem Fehlausschlag Veranlassung geben können. Die Spulen selbst sind durch eine Metallhülle k gegen die direkte Einwirkung des elektromagnetischen Feldes geschützt. Als Detektor diente ein dreiteiliger Seibtdetektor (Pyritbronze). Als Meßinstrument wurde ein Nadir-Zeigergalvanometer benutzt, mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ Amp./Skt.

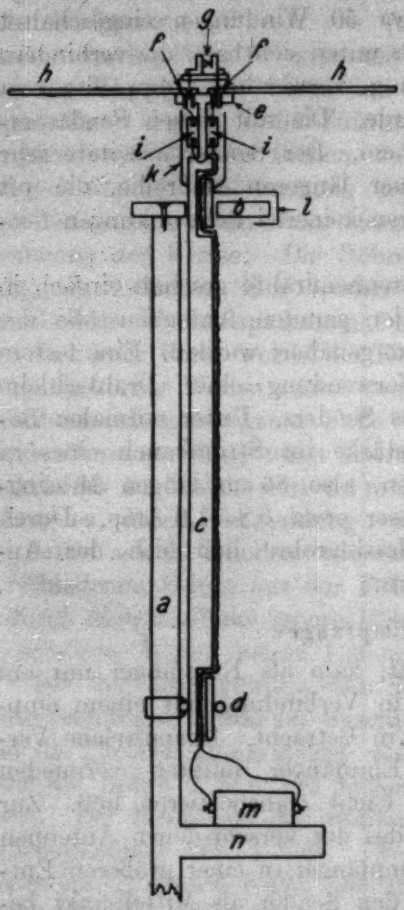


Fig. 4

Parallel zum Meßinstrument lag ein variabler Widerstand, um die Empfindlichkeit des Instrumentes beleibig zu verkleinern.

C. Die Erregung von Oberschwingungen in einem stabförmigen Antennendraht

Es wurden zunächst einige Vorversuche unternommen, mit dem Sender einen stabförmigen Antennendraht in Grund- und Oberschwingungen zu erregen. Zu diesem Zweck wurde folgende Einrichtung gebaut, die in Fig. 6 schematisch wiedergegeben ist. Mit der Spule a des Anodenkreises des Senders wurde lose ein 0,6 mm starker Kupferdraht als Antenne gekoppelt.

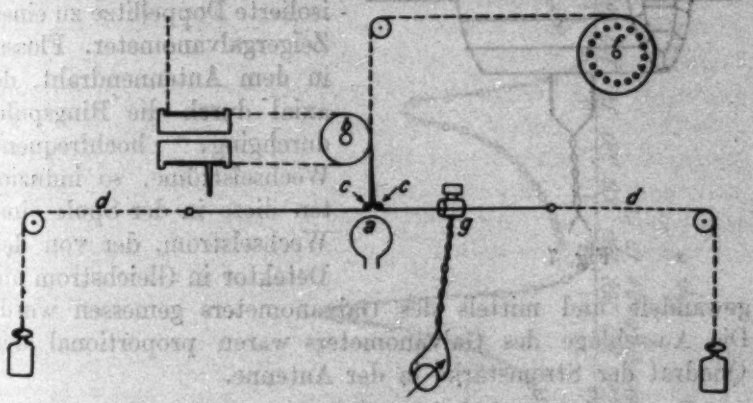


Fig. 6

Dieser Draht ließ sich auf folgende Weise gleichmäßig verlängern. Der Draht bestand aus zwei Teilen, die gemeinsam nebeneinander auf einer Holzrolle aufgewickelt waren. Diese Rolle b befand sich etwa 20 cm hoch über der Spule a des Senders. Von der Rolle liefen die beiden Drahtenden um zwei mit Rillen versehene Metallstifte c herum und wurden mittels zweier Schnüre d mit angehängten Gewichten in wagrechter Richtung gespannt gehalten. Um die Rolle b war gleichzeitig noch eine Schnur aufgerollt, die nach einer Trommel f führte. Durch ein langsames stückweises Abrollen der Schnur von der Trommel f konnte der Antennendraht um jeweils gleiche Stücke kontinuierlich nach beiden Seiten verlängert werden. Da die Drähte von der Rolle b in den wagrechten Antennendraht an der Stelle übergingen, an der die Erregung durch den Sender

und somit im Strombauch der Schwingungen lag, wurde die Abstimmung durch den auf der Rolle noch befindlichen Draht nicht gestört.

In der Nähe der Erregungsstelle umgab den Antennendraht eine kleine Ringspule g von der Form der Fig. 7.

Die Spule bestand aus 25 Windungen eines 0,8 mm starken isolierten Drahtes, der an zwei gegenüberliegenden Stellen unterbrochen war. An einer Unterbrechungsstelle war ein Detektor eingeschaltet und von der anderen Unterbrechungsstelle führte eine isolierte Doppellitze zu einem Zeigergalvanometer. Flossen in dem Antennendraht, der axial durch die Ringspulen durchging, hochfrequente Wechselströme, so induzierten diese in der Spule einen Wechselstrom, der von dem Detektor in Gleichstrom umgewandelt und mittels des Galvanometers gemessen wurde. Die Ausschläge des Galvanometers waren proportional dem Quadrat der Stromstärke in der Antenne.

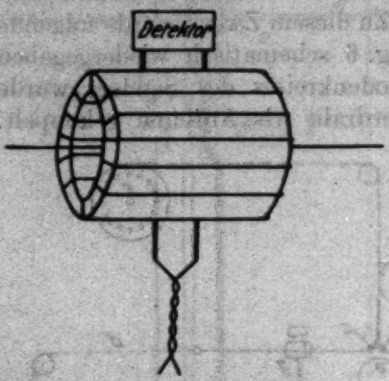


Fig. 7

Der Sender wurde bei der Messung vollkommen ungeändert gelassen und nur die Antennenlänge wurde gleichmäßig verlängert. In der Fig. 8 sind die gemessenen Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der Antennenlänge graphisch aufgetragen. Wie man erkennt, treten in der Antenne kräftige Schwingungen auf, wenn ihre Länge gleich einer halben Wellenlänge der erregenden Schwingung bzw. gleich einem ganzen Vielfachen derselben ist. Bei einer Drahtlänge von 80 cm haben wir die Grundschwingung, bei 164 cm die erste Oberschwingung des Antennendrahtes — die zugehörige Grundschwingung würde $\lambda = 2 \times 164 = 328$ cm sein — bei 252 cm liegt die zweite Oberschwingung usw., bis zur fünften Oberschwingung bei 511 cm. Bei der Grundschwingung, der zweiten und vierten Oberschwingung geschah die Erregung symmetrisch in der Mitte des ganzen Antennendrahtes. Um dagegen die erste, dritte und fünfte Oberschwingung zu erhalten, war eine un-

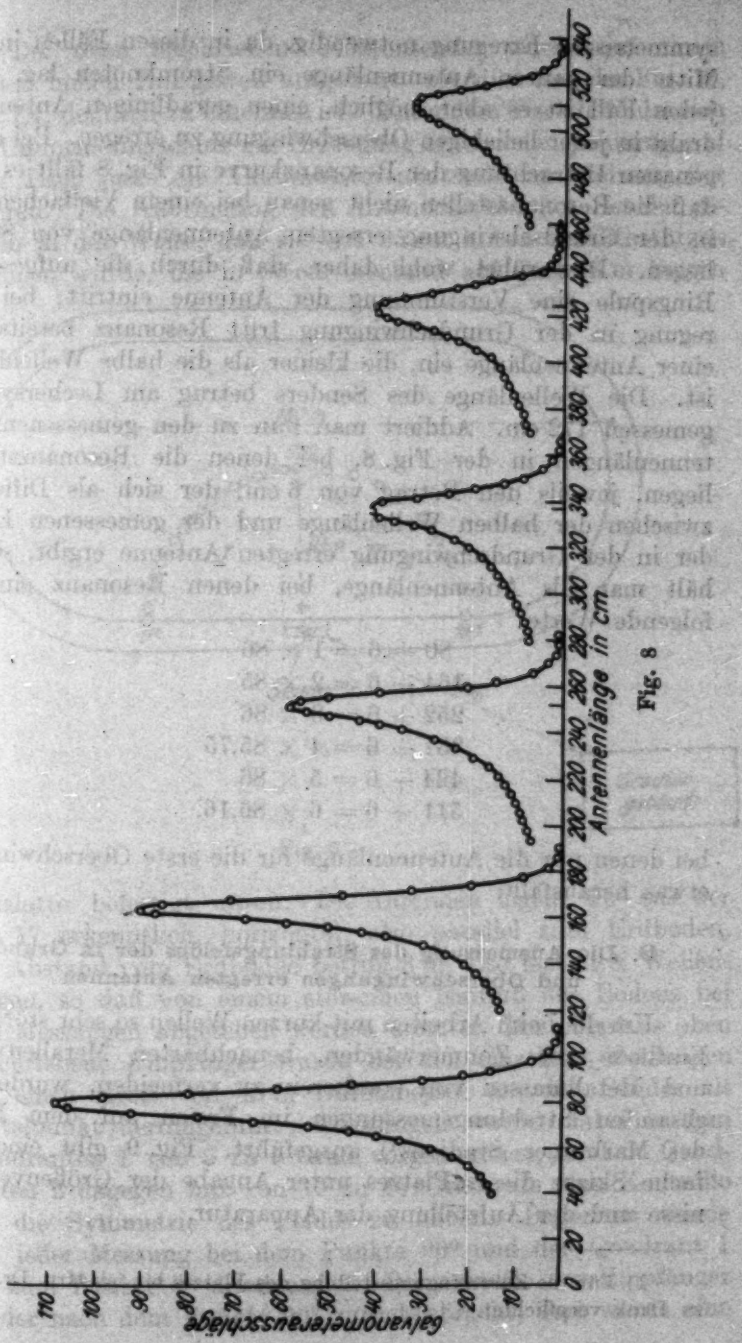

Galvanometerausschläge
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
320
340
360
380
400
420
440
460
480
500
520
540
Antennenlänge in cm

Fig. 8

symmetrische Erregung notwendig, da in diesen Fällen in der Mitte der ganzen Antennenlänge ein Stromknoten lag. Auf jeden Fall ist es aber möglich, einen geradlinigen Antennendraht in jeder beliebigen Oberschwingung zu erregen. Bei einer genauen Betrachtung der Resonanzkurve in Fig. 8 fällt es auf, daß die Resonanzstellen nicht genau bei einem Vielfachen der in der Grundschwingung erregten Antennenlänge von 80 cm liegen. Dies rührt wohl daher, daß durch die aufgesetzte Ringspule eine Verstimmung der Antenne eintritt; bei Erregung in der Grundschwingung tritt Resonanz bereits bei einer Antennenlänge ein, die kleiner als die halbe Wellenlänge ist. Die Wellenlänge des Senders betrug am Lechersystem gemessen 172 cm. Addiert man nun zu den gemessenen Antennenlängen in der Fig. 8, bei denen die Resonanzstellen liegen, jeweils den Betrag von 6 cm, der sich als Differenz zwischen der halben Wellenlänge und der gemessenen Länge der in der Grundschwingung erregten Antenne ergibt, so erhält man als Antennenlänge, bei denen Resonanz eintritt, folgende Werte:

$$80 + 6 = 1 \times 86$$
$$164 + 6 = 2 \times 85$$
$$252 + 6 = 3 \times 86$$
$$337 + 6 = 4 \times 85{,}75$$
$$424 + 6 = 5 \times 86$$
$$511 + 6 = 6 \times 86{,}16,$$

bei denen nur die Antennenlänge für die erste Oberschwingung etwas herausfällt.

D. Die Ausmessung des Strahlungsfeldes der in Grund- und Oberschwingungen erregten Antennen

Um die beim Arbeiten mit kurzen Wellen so sehr störenden Einflüsse von Zimmerwänden, benachbarten Metalleitungen und Metallmassen von vornherein zu vermeiden, wurden die gesamten Strahlungsmessungen im Freien auf dem Platze des Marburger Stadions[1]) ausgeführt. Fig. 9 gibt eine einfache Skizze dieses Platzes unter Angabe der Größenverhältnisse und der Aufstellung der Apparatur.

---

1) Für die Zurverfügungsstellung des Platzes bin ich Hrn. Dr. Jäck zu Dank verpflichtet.

Der oben beschriebene Röhrensender wurde auf einem 2,70 m hohen Holzgestell aufgebaut, wie dies aus der Fig. 10, Taf. IX, deutlich zu erkennen ist. Unter dem Tisch befindet sich die Umformermaschine zur Erzeugung der Anodenspannung, auf dem Tisch links die Akkumulatorenbatterie zur Heizung der Röhren. Die Anbringung der Antennenstäbe am Sender geschah in der Weise, daß sie von 25 cm hohen Galalithstützen getragen wurde, die in 80 cm Abstand auf einer 5 m langen

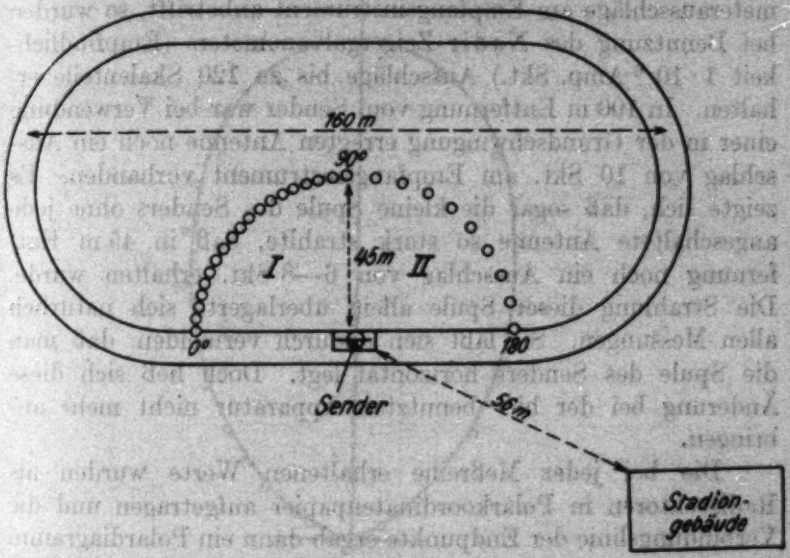


Fig. 9

Holzlatte befestigt waren. Die Antennen lagen, wie aus der Fig. 17 erkenntlich, horizontal, also parallel zum Erdboden. Ihr Abstand vom Erdboden betrug 3 m, also fast zwei Wellenlängen, so daß von einem störenden Einfluß des Bodens bei den Messungen abgesehen werden konnte. Der ebenfalls oben beschriebene Empfänger wurde bei den einzelnen Messungen auf einen Kreis von 45 m Durchmesser um den Sender als Mittelpunkt herumgeführt; Ablesungen wurden dabei in dem Quadranten 1 von 5 zu 5 Grad vorgenommen, in dem Quadranten 2 dagegen nur von 10 zu 10 Grad, um eine Kontrolle für die Symmetrie des Feldes zu haben. Begonnen wurde mit jeder Messung bei dem Punkte 90° und der Quadrant 1 bis zum Punkte 0° durchlaufen. Dann wurde der Empfänger wieder nach dem Punkte 90° zurückgebracht, dort wurde eine

Kontrollmessung vorgenommen, um die Konstanz des Senders zu beobachten und hierauf wurde der Quadrant 2 durchgemessen. Zum Schlusse jeder Meßreihe wurde wieder eine Kontrollmessung am Punkte 90° vorgenommen. An jedem der einzelnen Meßpunkte wurde die Antenne des Empfängers so gedreht, daß das Meßinstrument einen maximalen Ausschlag zeigte. Dann stimmte die Antennenrichtung mit der Richtung des elektrischen Vektors überein. Was die Größe der Galvanometerausschläge am Empfangsinstrument anbetrifft, so wurden bei Benutzung des Nadir-Zeigergalvanometers (Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-6}$ Amp./Skt.) Ausschläge bis zu 120 Skalenteile erhalten. In 100 m Entfernung vom Sender war bei Verwendung einer in der Grundschwingung erregten Antenne noch ein Ausschlag von 10 Skt. am Empfangsinstrument vorhanden. Es zeigte sich, daß sogar die kleine Spule des Senders ohne jede angeschaltete Antenne so stark strahlte, daß in 45 m Entfernung noch ein Ausschlag von 6—8 Skt. erhalten wurde. Die Strahlung dieser Spule allein überlagerte sich natürlich allen Messungen. Sie läßt sich dadurch vermeiden, daß man die Spule des Senders horizontal legt. Doch ließ sich diese Änderung bei der hier benutzten Apparatur nicht mehr anbringen.

Die bei jeder Meßreihe erhaltenen Werte wurden als Radiivektoren in Polarkoordinatenpapier aufgetragen und die Verbindungslinie der Endpunkte ergab dann ein Polardiagramm der von der Antenne ausgesandten Strahlungen. Da die Galvanometerausschläge der Energie des elektromagnetischen Feldes proportional sind, sind die Radiivektoren proportional der Energie, die von der Antenne durch eine Einheitsoberfläche einer Kugel mit konstantem Halbmesser um den Sender als Mittelpunkt ausgestrahlt wird.

1 Die in der Grundschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Länge des Antennendrahtes betrug $\lambda/2 = 86$ cm. Die Erregung geschah in der Mitte. Die Ergebnisse der Messung zeigt die Fig. 11. Die eingezeichneten kleinen Kreise geben die gemessenen Werte wieder, die ausgezeichnete Kurve ist die theoretisch errechnete Verteilung der ausgestrahlten Energien. Die Berechnung dieser Kurve erfolgte nach der Gleichung:

$$\Sigma = a \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \cos \left(\frac{n\pi}{2} \cos \vartheta \right) \right\}^2,$$

die der Arbeit von Abraham (a. a. O.) entnommen ist und die für die ungeradzahligen Eigenschwingungen einer stabförmigen Antenne die ausgestrahlte Energie Σ in Abhängigkeit von dem Winkel ϑ angibt, den die Antennenrichtung mit der von der Antennenmitte nach dem Empfangspunkt gezogenen Geraden bildet. n ist $= 1, 3, 5$ usw. und in diesem Falle, wo wir es mit der Grundschwingung zu tun haben, $= 1$ zu setzen.

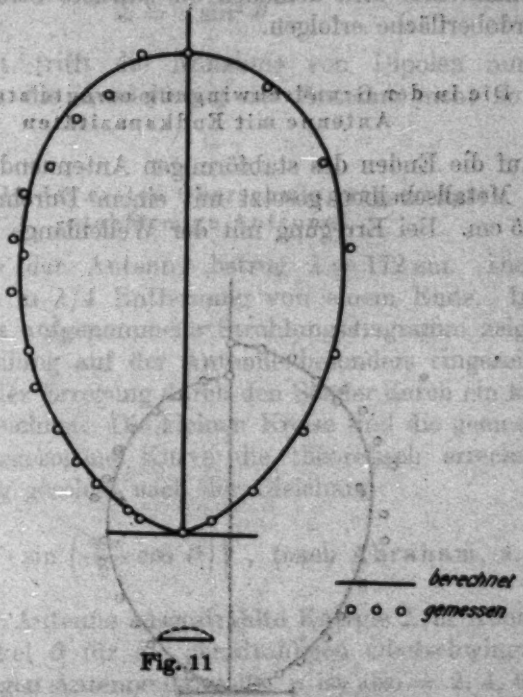


Fig. 11

a ist ein Proportionalitätsfaktor, der im vorliegenden Falle gleich dem beim Winkel 90° gemessenen Werte gesetzt wurde.

Die gemessenen Werte stimmen recht gut mit den theoretisch errechneten überein. Der größte Energiebetrag wird senkrecht zur Antennenrichtung, also in der Äquatorebene der Antenne ausgestrahlt. Nach den Polen der Antenne nimmt die ausgestrahlte Energie stetig ab und in Richtung der Antenne ist die Strahlung vollkommen Null. In der Praxis der drahtlosen Telegraphie stellt der vorliegende Fall die gewöhnliche Markoniantenne dar, die bekanntlich aus einem einfachen senkrechten Draht besteht, der in seiner Länge gleich einer Viertel-

wellenlänge der auszustrahlenden Schwingung ist. In der Fig. 11 stellt die Gerade vom Antennenmittelpunkt nach dem Punkte $\vartheta = 90^0$ gewissermaßen einen Schnitt durch die Erdoberfläche dar, auf der die Antenne als senkrechter Draht errichtet ist. Man kann sich ja stets bei der Behandlung der Strahlungsvorgänge einer Antenne die Erde durch ein genaues Spiegelbild der benutzten Antenne ersetzt denken. Bei der Markoniantenne wird demnach die stärkste Strahlung parallel der Erdoberfläche erfolgen.

2. Die in der Grundschwingung erregte stabförmige Antenne mit Endkapazitäten

Auf die Enden des stabförmigen Antennendrahtes wurden runde Metallscheiben gesetzt mit einem Durchmesser von 10 und 15 cm. Bei Erregung mit der Wellenlänge 172 cm betrug

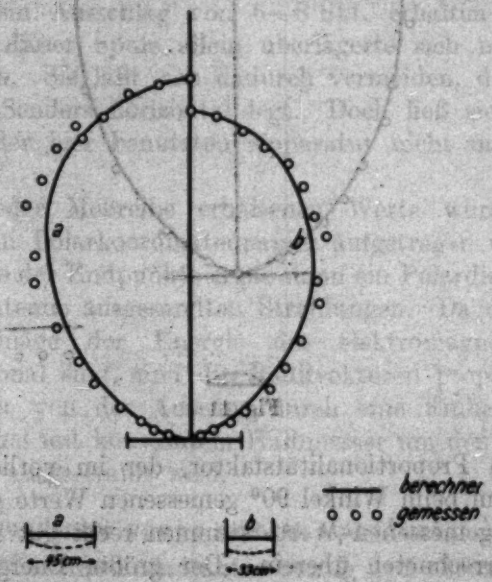


Fig. 12

im ersten Falle die Antennenlänge 45 cm, im zweiten Falle 33 cm. Die Erregung erfolgte wieder in der Mitte der Antenne. Die erhaltenen Messungsergebnisse sind in Fig. 12 wiedergegeben. Die kleinen Kreise geben die gemessenen Werte, die ausgezogene Kurve die errechneten Werte an. Die Kurve *a*

gilt für die an den Enden durch die kleinen Scheiben, die Kurve *b* für die durch die größeren Scheiben beschwerte Antenne.

Die theoretischen Kurven sind errechnet unter der Annahme, daß wir es mit Hertzschen Dipolen zu tun haben. Es gilt dann für die ausgestrahlte Energie Σ in Abhängigkeit vom Winkel ϑ die Gleichung:

$$\Sigma = a \sin^2 \vartheta .$$

In Wirklichkeit trifft die Annahme von Dipolen nur annähernd zu, da die Ausdehnung der Antenne nicht zu vernachlässigen ist.

3. Die in der ersten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Länge der Antenne betrug $\lambda = 172$ cm. Die Erregung erfolgte in $\lambda/4$ Entfernung von einem Ende. In der Fig. 13, die das aufgenommene Strahlungsdiagramm zeigt, ist die Stromverteilung auf der Antenne besonders eingezeichnet und die Stelle der Erregung durch den Sender durch ein kleines Kreuz gekennzeichnet. Die kleinen Kreise sind die gemessenen Werte, die ausgezogene Kurve die theoretisch errechneten. Die Berechnung geschah nach der Gleichung:

$$\Sigma = a \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \sin \left(\frac{n\pi}{2} \cos \vartheta \right) \right\}^2 , \quad \text{(nach Abraham, a. a. O.)}$$

die die von der Antenne ausgestrahlte Energie Σ in Abhängigkeit vom Winkel ϑ für die geradzahligen Oberschwingungen einer stabförmigen Antenne darstellt. n ist also $= 2, 4, 6$ usw. und in diesem Falle hier $= 2$ zu setzen. Die Fig. 13 läßt zunächst erkennen, daß die Ausstrahlung der Antenne sowohl in der Äquatorebene ($\vartheta = 90^0$) als auch in der Richtung der Antenne ($\vartheta = 0^0$) gleich Null ist. Das Maximum der Ausstrahlung erfolgt unter einem Winkel von 50 bzw. 130° gegen die Antennenrichtung. Es ist selbstverständlich, daß in den nicht ausgemessenen Quadranten 3 und 4 die gleichen Verhältnisse herrschen. Um sich ein räumliches Bild der Antennenstrahlung zu machen, muß man sich das gezeichnete Strahlungsdiagramm um die Antennenrichtung als Achse rotierend denken. Die der obigen Gleichung zugrundeliegende

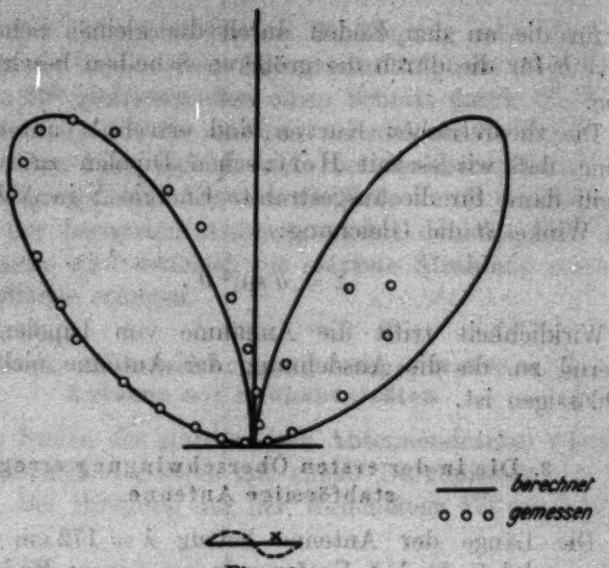


Fig. 13

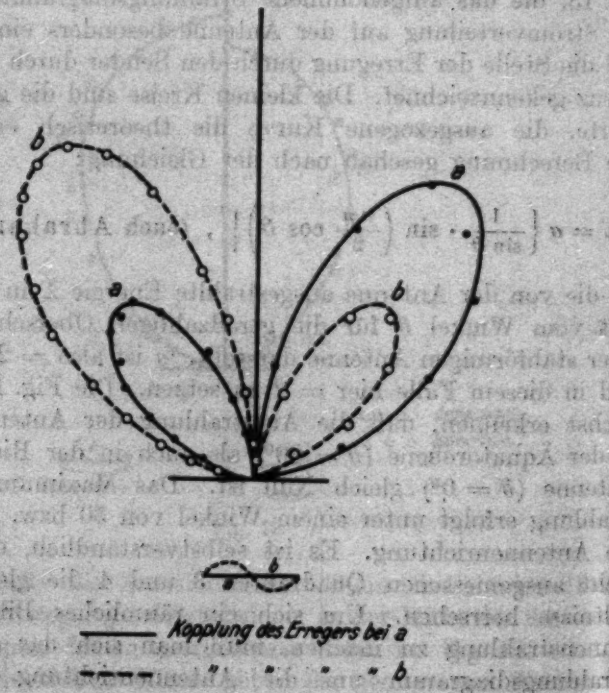


Fig. 14

Theorie verlangt nun, daß die in der Hauptstrahlrichtung in den Quadranten 1 und 2 ausgestrahlte Energie von gleichem Betrage ist, der Versuch ergibt jedoch, wie aus der Fig. 13 deutlich erkennbar, daß die Strahlung in dem Quadranten wesentlich geringer ist, der zu derjenigen Antennenhälfte gehört, an der die Erregung durch den Sender stattfindet. Wurde nämlich die Erregung an der anderen Antennenhälfte vor-

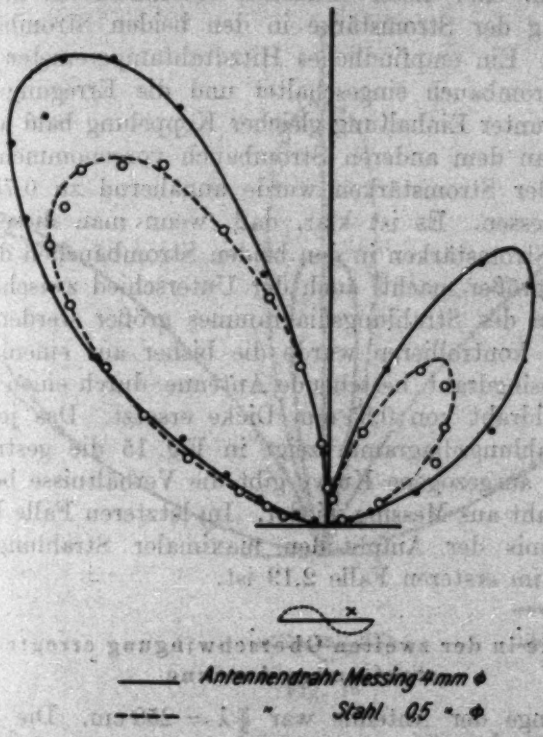


Fig. 15

genommen, so vertauschten die beiden Strahlungsäste ihre Lage. Diesen Fall zeigt die Fig. 14. Die Kurve *a* gilt für den Fall, daß die Erregung der Antenne an der Stelle *a*, die Kurve *b* für den Fall, daß die Erregung an der Stelle *b* stattfindet. Wie man sieht, ergeben in beiden Fällen die gemessenen Werte eine recht gute Kurve und die Kurve *a* erscheint als genaues Spiegelbild der Kurve *b* in bezug auf die in der Antennenmitte auf der Antennenrichtung errichtete Senkrechte.

Der Grund für den Unterschied zwischen der theoretischen experimentell ermittelten Strahlungskurve liegt darin, daß die Theorie bei der Berechnung gleich große Stromamplituden in den einzelnen Strombäuchen auf der Antenne voraussetzt. In Wirklichkeit aber wird infolge der Verluste durch Strahlung und durch Joulesche Wärme die Amplitude in dem Strombauch, wo die Erregung stattfindet, größer sein als in dem benachbarten. Bei dieser einfachen Antennenform ließ sich eine Messung der Stromstärke in den beiden Strombäuchen ermöglichen. Ein empfindliches Hitzdrahtamperemeter wurde in einen Strombauch eingeschaltet und die Erregung durch den Sender unter Einhaltung gleicher Koppelung bald an dem einen bald an dem anderen Strombauch vorgenommen. Das Verhältnis der Stromstärken wurde annähernd zu 0,75 : 0,54 = 1,40 gemessen. Es ist klar, daß, wenn man dieses Verhältnis der Stromstärken in den beiden Strombäuchen der Antenne noch größer macht, auch der Unterschied zwischen den beiden Ästen des Strahlungsdiagrammes größer werden muß. Um dies zu kontrollieren wurde die bisher aus einem 4 mm starken Messingdraht bestehende Antenne durch einen gleichlangen Stahldraht von 0,35 mm Dicke ersetzt. Das jetzt erhaltene Strahlungsdiagramm zeigt in Fig. 15 die gestrichelte Kurve. Die ausgezogene Kurve gibt die Verhältnisse bei dem Antennendraht aus Messing wieder. Im letzteren Falle beträgt das Verhältnis der Amplituden maximaler Strahlung 1,47, während es im ersteren Falle 2,19 ist.

4. Die in der zweiten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Länge der Antenne war $\frac{3}{2}\lambda = 258$ cm. Die Stromverteilung auf den Antennendraht ist in der Fig. 16, in der die Messungsergebnisse wiedergegeben sind, besonders aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist nach der Gleichung:

$$\Sigma = a\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\cos\left(\frac{3\pi}{2}\cos\vartheta\right)\right\}^2$$

berechnet. Die Strahlung der Antenne zerfällt jetzt in drei Anteile. Ein Teil wird senkrecht zur Antenne in der Äquatorebene ausgestrahlt, die beiden anderen Anteile unter einem Winkel von 40 bzw. 140° gegen die Richtung der Antenne.

Die Strahlung wird Null für $\cos\vartheta = 1, {}^1/_3$, also für $\vartheta = 0$ (Antennenrichtung) $\vartheta = 70^0\,30'$ bzw. $\vartheta = 109^0\,30'$. In bezug auf diese Strahlungsrichtung stimmt der experimentelle Befund vollkommen mit der theoretischen Berechnung überein. Dagegen weicht die Amplitude der senkrecht zur Antenne ausgestrahlten Energie beträchtlich von dem Wert ab, den die Theorie erfordert. Dies hat nun wieder seinen Grund darin, daß bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde, daß die

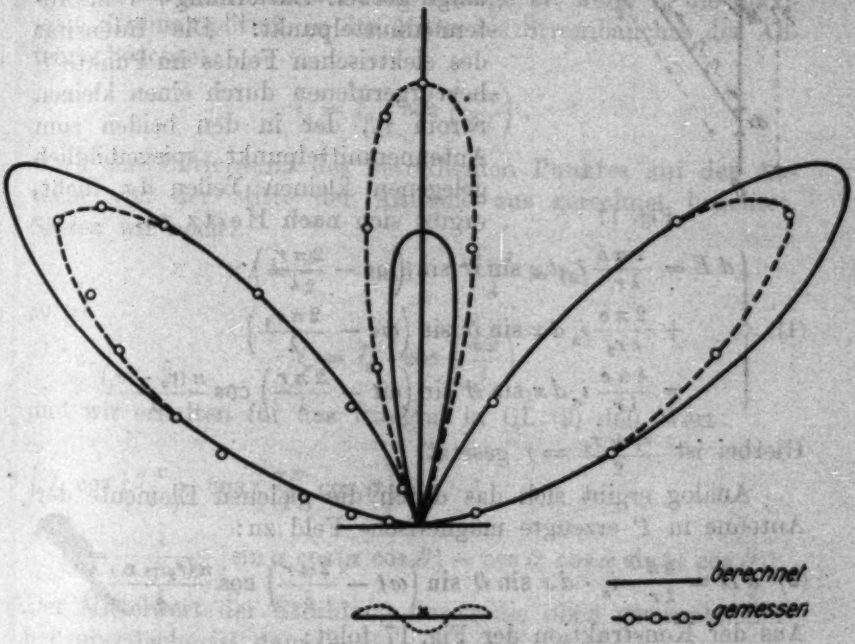


Fig. 16

Stromstärken in den drei Schwingungsbäuchen auf der Antenne nicht gleich groß sind. Bei der angegebenen Erregung in der Mitte wird dort die Stromamplitude größer sein als in den beiden Strombäuchen an den Enden, und zwar wird sie in demselben Verhältnis zu diesen stehen, wie sich dies bei der auf S. 524 angegebenen Messung ergab. Berücksichtigt man diese besonderen Stromverhältnisse, so ergibt auch die Rechnung eine Kurve, wie sie durch das Experiment gefunden wurde.

Im folgenden gebe ich kurz den Weg an, wie die bisher benutzte Formel zur Berechnung der Strahlung in Abhängigkeit

von dem Ausstrahlungswinkel erhalten wird und wie es möglich ist, auch die verschieden großen Stromamplituden in den einzelnen Strombäuchen mit zu berücksichtigen.

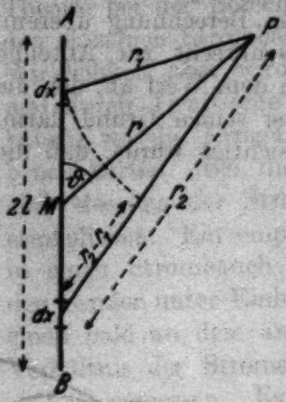


Fig. 17

In der Fig. 17 sei $A\,B$ die Antenne. Sie werde in der Mitte erregt und ihre Gesamtlänge sei $2l$. P sei ein Empfangspunkt in der zur Wellenlänge großen Entfernung r vom Antennenmittelpunkt. Die Intensität des elektrischen Feldes im Punkte P hervorgerufenen durch einen kleinen Strom i_x, der in den beiden zum Antennenmittelpunkt spiegelbildlich gelegenen kleinen Teilen dx fließt, ergibt sich nach Hertz zu:

$$(1)\quad \begin{cases} dE = \dfrac{2\pi c}{\lambda r_1} i_x\, dx \sin\vartheta \sin\left(\omega t - \dfrac{2\pi r_1}{\lambda}\right) \\ \quad + \dfrac{2\pi c}{\lambda r_2} i_x\, dx \sin\vartheta \sin\left(\omega t - \dfrac{2\pi r_2}{\lambda}\right) \\ \quad = \dfrac{4\pi c}{\lambda r} i_x\, dx \sin\vartheta \sin\left(\omega t - \dfrac{2\pi r}{\lambda}\right) \cos\dfrac{\pi(r_2 - r_1)}{\lambda}\,. \end{cases}$$

Hierbei ist $\frac{r_1 + r_2}{2} = r$ gesetzt.

Analog ergibt sich das durch die gleichen Elemente der Antenne in P erzeugte magnetische Feld zu:

$$(2)\quad dH = \frac{4\pi}{\lambda r} \cdot i_x \cdot dx \sin\vartheta \sin\left(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda}\right) \cos\frac{\pi(r_2 - r_1)}{\lambda}\,.$$

Aus der Konstruktion der Fig. 17 folgt:

$$\frac{\pi(r_2 - r_1)}{\lambda} = 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos\vartheta\,.$$

Das durch die gesamte Antenne in P hervorgerufene elektrische und magnetische Feld ergibt sich aus den Gl. (1) und (2) durch Integration über die halbe Antennenlänge. Es ist:

$$E = \frac{4\pi c}{\lambda r} \sin\vartheta \sin\left(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda}\right) \int_{x=0}^{x=l} i_x \cdot dx \cdot \cos\left(\frac{2\pi x \cos\vartheta}{\lambda}\right)$$

und

$$H = \frac{4\pi}{\lambda r} \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\left(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda}\right) \int_{x=0}^{x=l} i_x \cos\left(\frac{2\pi x \cdot \cos\vartheta}{\lambda}\right) dx\,.$$

Für die Strahlung durch die Einheit der Oberfläche senkrecht zu dem Radiusvektor r in der Zeit dt folgt sodann:

$$(3)\quad \begin{cases} d\Sigma = \frac{1}{4\pi} \cdot E \cdot H\, dt = \frac{4\pi c \cdot \sin^2\vartheta}{\lambda^2 r^2} \sin^2\left(\omega t - \frac{2\pi r}{\lambda}\right) \\ \qquad \left[\int_0^l i_x \cos\left(\frac{2\pi x \cos\vartheta}{\lambda}\right) dx\right]^2 dt. \end{cases}$$

Nun ist die Stromverteilung auf einer in der Grundschwingung erregten Antenne von der Gesamtlänge $2l$, wenn I_0 die maximale Stromamplitude in der Mitte des Strombauches der Antenne bedeutet:

$$i_x = I_0 \cdot \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right),$$

wo x die Entfernung des betreffenden Punktes auf der Antenne von der Mitte der Antenne aus gerechnet bedeutet. Setzen wir noch:

$$2l = \frac{\lambda}{2} \quad \text{und} \quad \frac{2\pi l}{\lambda} = \alpha,$$

so ist

$$i_x = I_0 \cdot \cos\left(\frac{\alpha x}{l}\right)$$

und wir erhalten für das Integral in Gl. (3) den Wert:

$$\int_0^l I_0 \cos\left(\frac{\alpha x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\alpha x}{l}\cos\vartheta\right) dx$$
$$= \frac{l}{\alpha \sin^2\vartheta}\left[\sin\alpha\cos(\alpha\cos\vartheta) - \cos\vartheta\cos\alpha\sin(\alpha\cos\vartheta)\right].$$

Der Mittelwert der Strahlung durch die oben genannte Einheitsoberfläche ist dann:

$$\Sigma = \frac{2\pi c I_0^2}{\lambda^2 r^2} \cdot \frac{l^2}{\alpha^2 \sin^2\vartheta}\left[\sin\alpha\cos(\alpha\cos\vartheta) - \cos\vartheta\cos\alpha\sin(\alpha\cos\vartheta)\right]^2$$
$$= \frac{c I_0^2}{2\pi r^2 \sin^2\vartheta}\left[\sin\alpha \cdot \cos(\alpha\cos\vartheta) - \cos\vartheta\cos\alpha\sin(\alpha\cos\vartheta)\right]^2.$$

In unserem Falle, wo wir es mit der zweiten Oberschwingung zu tun hatten, ist nun:

$$l = \tfrac{3}{4}\lambda \quad \text{und demnach} \quad \alpha = \frac{2\pi l}{\lambda} = \frac{3\pi}{2}$$

und somit

$$\Sigma = a\left\{\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \cos\left(\frac{3\pi}{2}\cos\vartheta\right)\right\}^2, \quad \text{wo} \quad a = \frac{c \cdot I_0^2}{2\pi r^2} \text{ ist.}$$

Dies ist aber die bereits oben benutzte Gleichung, nach der die Kurve in Fig. 16 gezeichnet wurde. Der Versuch ergab aber nun, daß die Stromamplitude in den Strombäuchen, die wir bis jetzt überall gleich I_0 annahmen, in den Strombäuchen an den Enden der Antenne kleiner ist. Um dies in der Rechnung zu berücksichtigen, kann man so vorgehen, daß man zuerst nur die Strahlung der beiden äußeren in einer halben Wellenlänge schwingenden Antennenteile berechnet und hierzu die Strahlung des mittleren Antennenteiles addiert unter Berücksichtigung einer größeren Stromamplitude I_0'. Man hat also in der Gl. (3) zuerst von $x = l/3$ bis $x = l$ zu integrieren (vgl. Fig. 18). Sodann hat man dieselbe Gleichung von $x = 0$ bis $x = l/3$ zu integrieren und statt I_0 den Wert I_0' einzusetzen. Als Endformel erhält man dann, wenn man gleichzeitig $I_0' : I_0 = 1{,}40$ dem früher gefundenen Verhältnis der Stromamplituden setzt:

Fig. 18

$$\Sigma = \frac{c\,I_0^2}{2\pi r^2} \cdot \frac{1}{\sin^2\vartheta} \left\{ \cos\frac{3\pi}{2}\cos\vartheta \right.$$
$$\left. + 0{,}4 \left[\sin\frac{\pi}{6} \cos\left(\frac{\pi}{6}\cos\vartheta\right) - \cos\vartheta \cos\frac{\pi}{6} \sin\left(\frac{\pi}{6}\cos\vartheta\right) \right] \right\}^2.$$

Nach dieser Gleichung ist die ausgezogene Kurve in Fig. 19 errechnet. Die Kreise geben wieder die gemessenen Werte an. Es sind dies dieselben wie in Fig. 16. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell und theoretisch gefundenen Werten kann als gut bezeichnet werden. Abnahme der Stromamplitude in den beiden äußeren Strombäuchen gegenüber der Stromamplitude im mittleren Teil der Antenne bewirkt also, daß der in der Äquatorebene ausgestrahlte Energieanteil verstärkt hervortritt.

Es wurde nun auch hier noch, ebenso wie im vorigen Fall, die Dämpfung der Antenne künstlich vergrößert, indem die 4 mm starke Messingantenne, einmal durch eine gleich starke Stahlantenne und sodann noch durch ein 0,3 mm starken Stahldraht ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in der Fig. 20 dargestellt. Je stärker die Antenne gedämpft wurde, um so kleiner werden die Amplituden der Seitenäste der ausgestrahlten Energie im Verhältnis zu der in der Äquatorebene ausgestrahlten Energien.

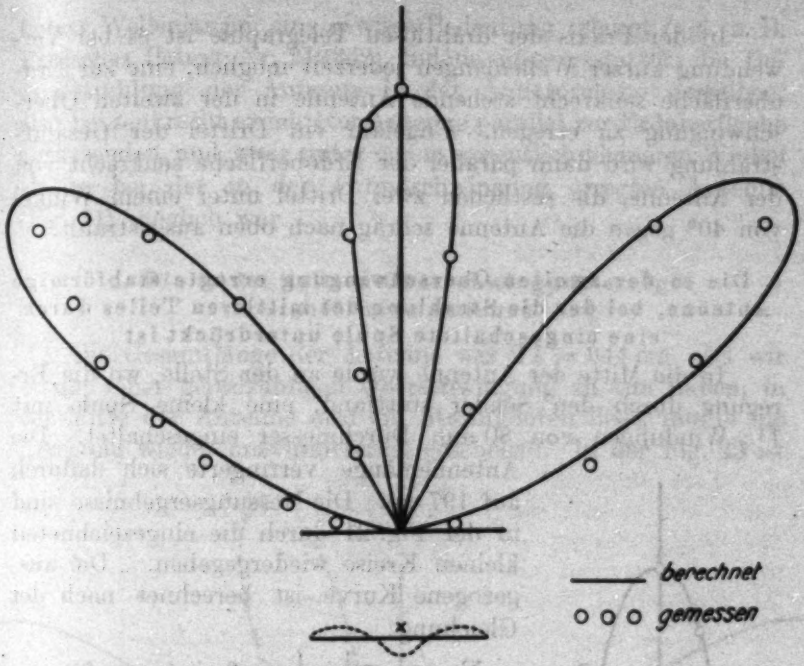

berechnet
gemessen

Fig. 19

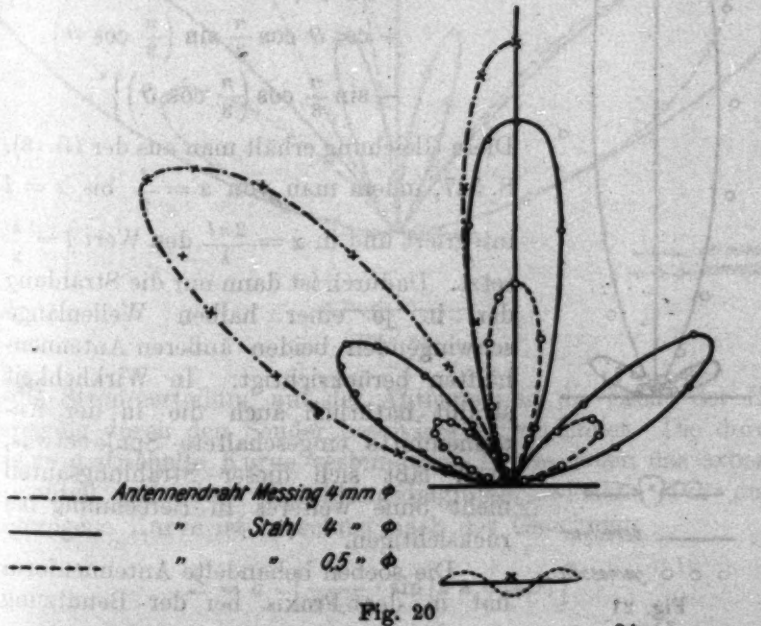

Antennendraht Messing 4 mm Φ
" Stahl 4 " Φ
" " 0,5 " Φ

Fig. 20

In der Praxis der drahtlosen Telegraphie ist es bei Verwendung kurzer Wellenlängen jederzeit möglich, eine zur Erdoberfläche senkrecht stehende Antenne in der zweiten Oberschwingung zu erregen. Ungefähr ein Drittel der Gesamtstrahlung wird dann parallel der Erdoberfläche senkrecht von der Antenne, die restlichen zwei Drittel unter einem Winkel von 40^0 gegen die Antenne schräg nach oben ausgestrahlt.

5. Die in der zweiten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne, bei der die Strahlung des mittleren Teiles durch eine eingeschaltete Spule unterdrückt ist

In die Mitte der Antenne wurde an der Stelle, wo die Erregung durch den Sender stattfand, eine kleine Spule mit $1^1/_2$ Windungen von 80 mm Durchmesser eingeschaltet. Die Antennenlänge verringerte sich dadurch auf 197 cm. Die Messungsergebnisse sind in der Fig. 21 durch die eingezeichneten kleinen Kreise wiedergegeben. Die ausgezogene Kurve ist berechnet nach der Gleichung:

$$\Sigma = a \cdot \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \cos \vartheta \sin (\pi \cos \vartheta) + \cos \vartheta \cos \frac{\pi}{3} \sin \left(\frac{\pi}{3} \cos \vartheta \right) - \sin \frac{\pi}{3} \cos \left(\frac{\pi}{3} \cos \vartheta \right) \right\}^2 .$$

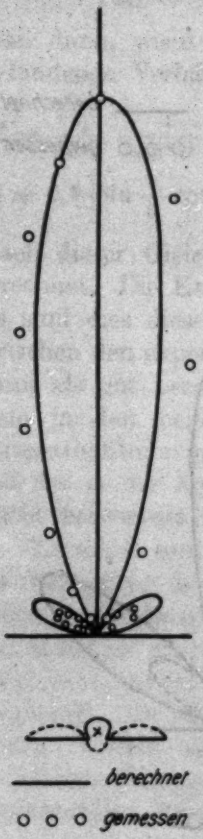


Fig. 21

Diese Gleichung erhält man aus der Gl. (3), S. 527, indem man von $x = \frac{l}{2}$ bis $x = l$ integriert und in $\alpha = \frac{2\pi l}{\lambda}$ den Wert $l = \frac{\lambda}{2}$ setzt. Dadurch ist dann nur die Strahlung der in je einer halben Wellenlänge schwingenden beiden äußeren Antennenhälften berücksichtigt. In Wirklichkeit strahlt natürlich auch die in der Antennenmitte eingeschaltete Spule etwas, doch läßt sich dieser Strahlungsanteil nicht ohne weiteres in Berechnung berücksichtigen.

Die soeben behandelte Antennenform hat in der Praxis bei der Benutzung

kurzer Wellenlängen eine gewisse Bedeutung erlangt (vgl. z. B. Britisches Patent Nr. 242342), indem sie es gestattet, die Gesamtstrahlung der Antenne in der Äquatorebene derselben, also bei senkrecht errichteter Antenne parallel zur Erdoberfläche auszusenden und zwar unter einem wesentlich kleineren Winkel als es bei der in der Grundschwingung erregten Antenne (Fig. 11) möglich war.

6. Die in der dritten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Gesamtlänge der Antenne war $2\lambda = 344$ cm. Da wir es mit einer geradzahligen Oberschwingung zu tun haben, in der Mitte der Antenne also ein Stromknoten liegt, mußte die Erregung wieder unsymmetrisch geschehen. In der Fig. 22 ist

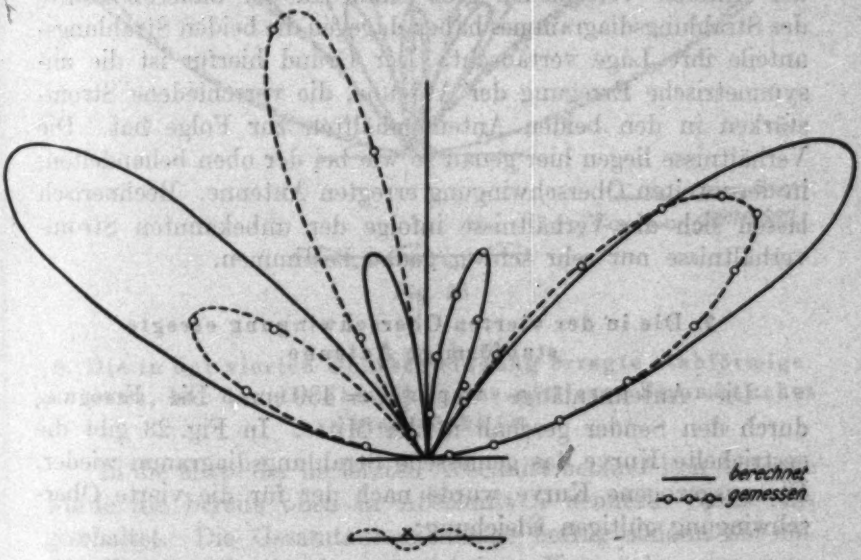


Fig. 22

die Stromverteilung auf der Antenne und die Stelle der Erregung durch den Sender besonders eingezeichnet. Die durch eine gestrichelte Kurve verbundenen Kreise geben das experimentell gefundene Strahlungsdiagramm wieder. Die ausgezogene Kurve ist berechnet nach der Gleichung:

$$\Sigma = a \cdot \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \sin (2\pi \cos \vartheta) \right\}^2 .$$

Die Gesamtstrahlung der Antenne zerfällt in vier Teile. Die Ausstrahlung wird Null für die Werte: $\cos\vartheta = 1,\ ^1/_2,\ 0$, d. h. für $\vartheta = 0^0$ (Antennenrichtung), $\vartheta = 60^0$, $\vartheta = 90^0$ (Äquatorebene), $\vartheta = 120^0$ und $\vartheta = 180^0$ (Antennenrichtung). In bezug auf die Strahlrichtungen stimmen die gefundenen Werte vollkommen mit der Berechnung überein. Dies ist jedoch nicht der Fall in bezug auf die Amplitude der Strahlungsäste. Nach der Berechnung sollen die mehr zur Äquatorebene geneigten Äste in ihrer Amplitude wesentlich kleiner sein als die unter einem spitzen Winkel zur Antennenrichtung ausgestrahlten. In der rechten Hälfte der Fig. 22 stimmen diese Verhältnisse annähernd; daß der größere Strahlungsast etwas zu klein ausgefallen ist, liegt wieder daran, daß die Amplituden der Stromstärken in den einzelnen Strombäuchen auf der Antenne verschieden groß sind. In der anderen Hälfte des Strahlungsdiagrammes haben dagegen die beiden Strahlungsanteile ihre Lage vertauscht. Der Grund hierfür ist die unsymmetrische Erregung der Antenne, die verschiedene Stromstärken in den beiden Antennenhälften zur Folge hat. Die Verhältnisse liegen hier genau so wie bei der oben behandelten, in der zweiten Oberschwingung erregten Antenne. Rechnerisch lassen sich die Verhältnisse infolge der unbekannten Stromverhältnisse nur sehr schwer genau bestimmen.

7. Die in der vierten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Antennenlänge war $\frac{5}{2}\lambda = 430$ cm. Die Erregung durch den Sender geschah in der Mitte. In Fig. 23 gibt die gestrichelte Kurve das gemessene Strahlungsdiagramm wieder. Die ausgezogene Kurve wurde nach der für die vierte Oberschwingung gültigen Gleichung:

$$\Sigma = a\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\cos\left(\frac{5\pi}{2}\cos\vartheta\right)\right\}^2$$

errechnet. Die Gesamtstrahlung der Antenne zerfällt jetzt in fünf Anteile. An den Stellen $\cos\vartheta = 1,\ ^3/_5,\ ^1/_5$, also für $\vartheta = 0^0$ (Antennenrichtung), 53^0, 78^0, 102^0 und 127^0, für welche Werte die rechte Seite der obigen Gleichung gleich Null wird, wird die Strahlung der Antenne Null. In bezug auf die Strahlungsrichtungen stimmen die Messungen mit der Berechnung wieder vollkommen überein. Abweichungen treten

dagegen wieder auf bei den Amplituden der in den einzelnen Richtungen ausgesandten Energie, da in der Berechnung die in den einzelnen Strombäuchen verschieden großen Stromamplituden nicht berücksichtigt werden konnten.

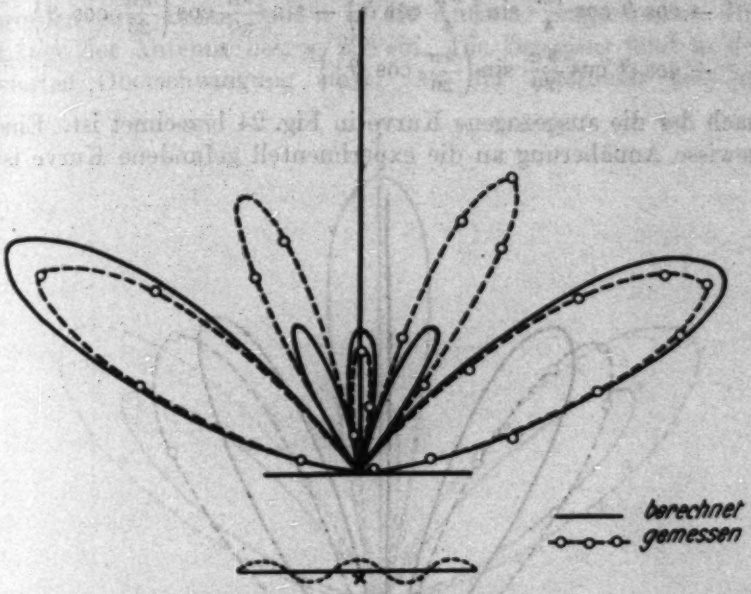


Fig. 23

8. Die in der vierten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne, bei der die Strahlung des mittleren Strombauches unterdrückt ist

In die Mitte der im letzten Abschnitt behandelten Antenne wurde die bereits oben in Abschnitt 5 benutzte Spule eingeschaltet. Die Gesamtantennenlänge betrug sodann 369 cm. Die Fig. 24 gibt in der gestrichelten Kurve das gemessene Strahlungsdiagramm wieder. Von den fünf Strahlungsästen, die auftraten, wenn die Spule nicht eingeschaltet war, sind der mittlere und die beiden äußeren bis auf kleine Reste verschwunden, während in den beiden übrigen Strahlungsrichtungen die Energie in verstärktem Maße ausgesandt wird. Es wurde versucht, das Strahlungsdiagramm rechnerisch zu ermitteln, indem in derselben Weise wie bei Fall 5 die Gleichung (3) auf S. 527 nur über dem Teil integriert wurde, der

an der Strahlung beteiligt war. Es ergab sich dann die Gleichung:

$$\Sigma = a \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left\{ \sin \frac{9\pi}{4} \cos\left(\frac{9\pi}{4} \cos \vartheta\right) \right.$$
$$- \cos \vartheta \cos \frac{9\pi}{4} \sin\left(\frac{9\pi}{4} \cos \vartheta\right) - \sin \frac{9\pi}{20} \cos\left(\frac{9\pi}{20} \cos \vartheta\right)$$
$$\left. + \cos \vartheta \cos \frac{9\pi}{20} \sin\left(\frac{9\pi}{20} \cos \vartheta\right) \right\}^2$$

nach der die ausgezogene Kurve in Fig. 24 berechnet ist. Eine gewisse Annäherung an die experimentell gefundene Kurve ist

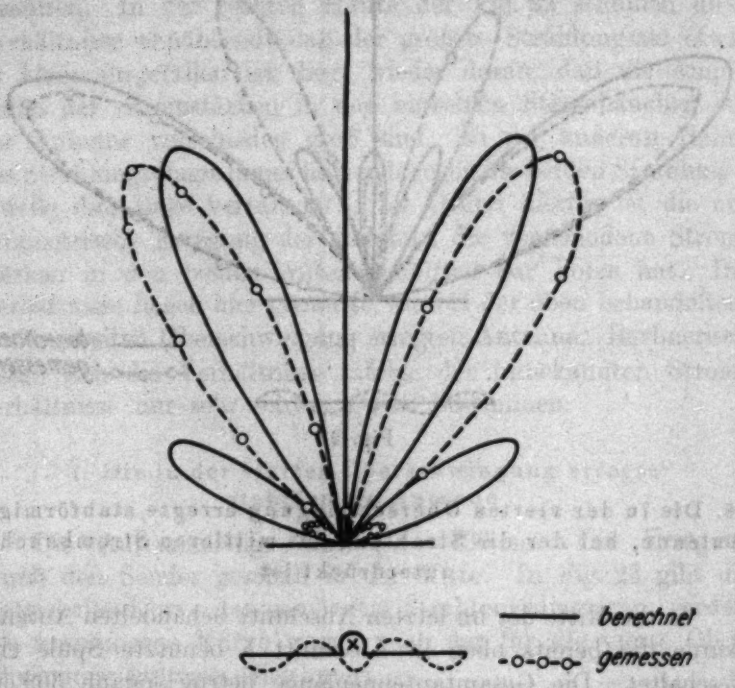


Fig. 24

vorhanden. Die seitlichen Strahlungsäste fallen jedoch größer aus. Ferner ist die Strahlungsrichtung um etwa fünf Grad verdreht. Schuld an diesen Abweichungen sind einmal die nicht zu berücksichtigenden verschiedenen Stromstärken in der Antenne und dann die Tatsache, daß der mittlere Teil der Antenne nicht völlig strahlungslos ist, da die Spule ebenfalls ein Strahlungsfeld besitzt, das sich der anderen Strahlung der Antenne überlagert.

9. Die in der vierten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne, bei der die Strahlung zweier symmetrisch liegender Strombäuche durch Einschaltung von Spulen unterdrückt ist

Im ungefähren Abstand $\lambda/2$ von den Enden der Antenne wurden zwei kleine Spulen in die Antenne eingeschaltet. Die Länge der Antenne betrug 238 cm. Die Erregung fand in der vierten Oberschwingung statt. An der Strahlung beteiligt

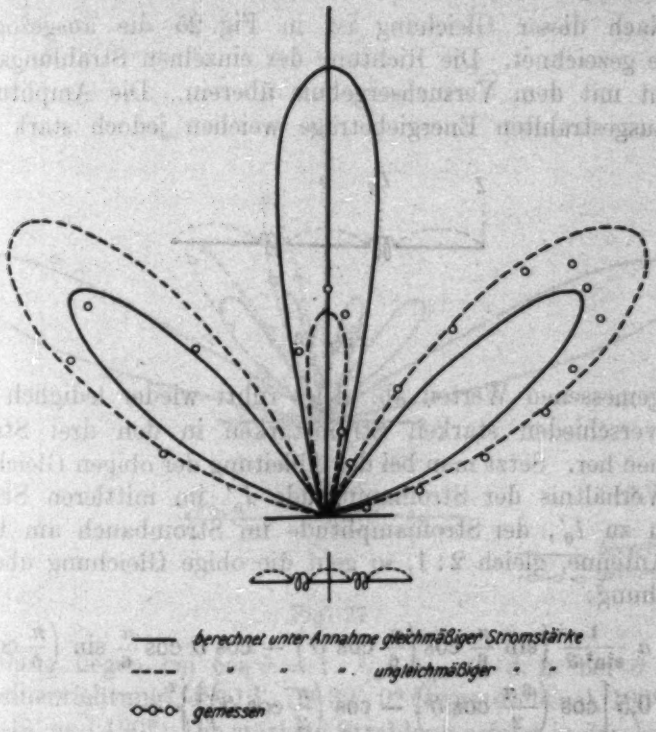


Fig. 25

waren aber nur drei Strombäuche. Die gemessenen Werte sind in der Fig. 25 als kleine Kreise eingetragen. Die Gesamtstrahlung zerteilt sich in drei Teile, der kleinere Anteil wird in der Äquatorebene ausgestrahlt, die beiden anderen unter einem Winkel von 40 bzw. 140° gegen die Antennenrichtung geneigt. Rechnerisch läßt sich dieser Fall behandeln, indem wiederum die Gleichung (3) auf S. 527 nur über die wirklich strahlenden Teile der Antenne integriert wird. Man hat also

zunächst zu integrieren (vgl. Fig. 26) von $x = l/8$ bis $x = l$ und dann von $x = 0$ bis $x = l/8$ und beide Teile zu addieren. In $\alpha = \frac{2\pi l}{\lambda}$ ist $l = \frac{3}{4}\lambda$ bzw. bei der zweiten Integration $l = \lambda/4$ zu setzen. Man erhält dann die Gleichung:

$$\Sigma = a \frac{1}{\sin^3 \vartheta} \left\{ \sin \frac{\pi}{6} \cos\left(\frac{\pi}{6} \cos\vartheta\right) - \cos\vartheta \cos\frac{\pi}{6} \sin\left(\frac{\pi}{6}\cos\vartheta\right) - \cos\left(\frac{3\pi}{2}\cos\vartheta\right) - \cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\vartheta\right) \right\}^2.$$

Nach dieser Gleichung ist in Fig. 25 die ausgezogene Kurve gezeichnet. Die Richtung der einzelnen Strahlungsäste stimmt mit dem Versuchsergebnis überein. Die Amplituden der ausgestrahlten Energiebeträge weichen jedoch stark von

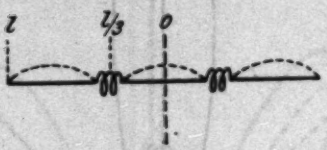


Fig. 26

den gemessenen Werten ab. Dies rührt wieder lediglich von den verschieden starken Stromstärken in den drei Strombäuchen her. Setzt man bei der Ableitung der obigen Gleichung das Verhältnis der Stromamplitude I_0' im mittleren Strombauch zu I_0', der Stromamplitude im Strombauch am Ende der Antenne, gleich 2 : 1, so geht die obige Gleichung über in Gleichung:

$$\Sigma = a \frac{1}{\sin^3 \vartheta} \left\{ \sin \frac{\pi}{6} \cos\left(\frac{\pi}{6} \cos\vartheta\right) - \cos\vartheta \cos\frac{\pi}{6} \sin\left(\frac{\pi}{6}\cos\vartheta\right) - 0{,}5\left[\cos\left(\frac{3\pi}{2}\cos\vartheta\right) - \cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\vartheta\right)\right] \right\}^2.$$

Nach ihr ist die gestrichelte Kurve in Fig. 25 gezeichnet, die recht gut die experimentell gefundenen Werte erreicht. Im allgemeinen ähnelt das hier gefundene Strahlungsdiagramm dem der in der zweiten Oberschwingung erregten Antenne, das wir oben im Falle 2 behandelt haben.

10. Die in der fünften Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Länge der ganzen Antenne betrug $\frac{5}{4}\lambda = 516$ cm. Da es sich wieder um eine geradzahlige Oberschwingung handelt,

geschah die Erregung der Antenne durch den Sender im ersten neben der Antennenmitte liegenden Strombauch. In der Fig. 27 sind die Messungsergebnisse sowie das nach der Gleichung:

$$\Sigma = a\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\sin\left(\frac{6\pi}{2}\cos\vartheta\right)\right\}^2$$

berechnete Strahlungsdiagramm wiedergegeben. Die Strahlung der Antenne zerfällt in sechs Teile. Die Nullstellen der

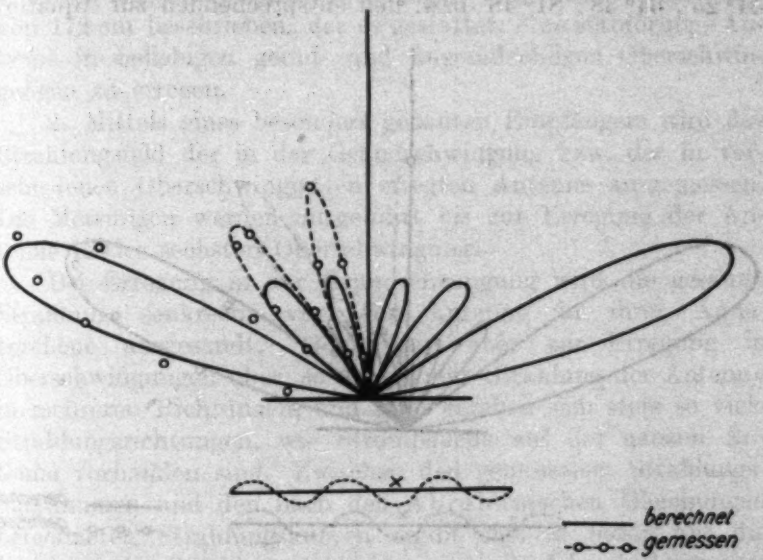


Fig. 27

Strahlung liegen bei $\cos\vartheta = 1,\ ^2/_3,\ ^1/_3,\ 0$, d. h. bei $\vartheta = 0^0$ (Antennenrichtung), $48^0\,12'$, $70^0\,32'$, 0^0 (Äquatorebene), $109^0\,28'$, $131^0,\ 48'$ und 180^0. Die stärkste Strahlung erfolgt in den beiden Ästen, die der Antennenrichtung am benachbartsten sind. Sie fallen allerdings bei der Messung etwas zu klein aus infolge der ungleichen Stromamplituden in den einzelnen Strombäuchen der Antenne.

11. Die in der sechsten Oberschwingung erregte stabförmige Antenne

Die Länge der jetzt wieder symmetrisch in der Mitte erregten Antenne war $\frac{7}{2}\lambda = 602$ cm. Fig. 28 gibt das gemessene und das nach der Gleichung

$$\Sigma = a \left\{ \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \cdot \cos\left(\frac{7\pi}{2} \cos \vartheta\right) \right\}^2$$

berechnete Strahlungsdiagramm wieder. Die Strahlung der Antenne zerfällt jetzt in sieben Teile. Die Zahl der auftretenden Strahlungsäste stimmt also wie auch in den bisher behandelten Fällen stets mit der Anzahl der auf der Antenne vorhandenen Strombäuche überein. Nullstellen der Strahlung liegen bei $\cos \vartheta = 1, {}^5/_7, {}^3/_7, {}^1/_7, 0$, d. h. bei $\vartheta = 0^0$ (Antennenrichtung), $44^0\,25'$, $64^0\,38'$, $81^0\,48'$ bzw. den entsprechenden zur Äquator-

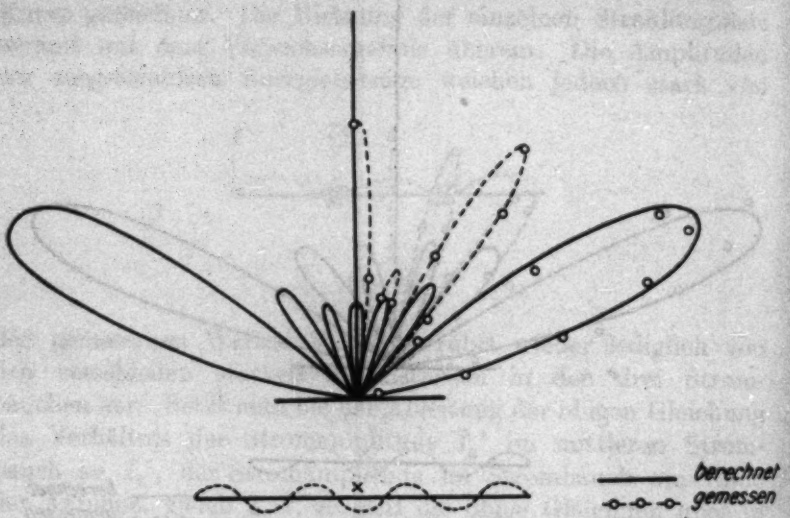


Fig. 28

ebene spiegelbildlichen Stellen. Das Vorhandensein dieser Nullstellen und das Auftreten der entsprechenden Strahlungsäste wird durch die Messung genau bestätigt. Abweichungen sind nur in bezug auf die in den einzelnen Ästen ausgesandte Energieamplitude vorhanden. Der größte Teil der Energie wird aber, wie auch im vorigen Falle, unter einem spitzen Winkel gegen die Antennenrichtung ausgestrahlt. Gerade die beiden zuletzt behandelten Fälle zeigen, daß es beim Senden mit kurzen Wellen möglich ist unter Benutzung einer zur Erdoberfläche senkrechten Antenne, die in einer Oberschwingung erregt wird, den größeren Teil der Energie unter einem spitzen Winkel gegen die Antennenrichtung schräg nach oben auszustrahlen. Dieser Energieanteil verläßt die Antenne als Raum-

wellenstrahlung. Beim Arbeiten mit langen Wellen haben wir es dagegen stets fast nur mit einer Oberflächenstrahlung zu tun, weil sich die Antenne wegen der praktisch nicht zu verwirklichenden großen Antennenhöhe nicht in Oberschwingungen erregen läßt.

Zusammenfassung

1. Es wird die Konstruktion eines Röhrensenders zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen mit einer Wellenlänge von 172 cm beschrieben, der es gestattet, eine stabförmige Antenne in beliebigen gerad- und ungeradzahligen Oberschwingungen zu erregen.

2. Mittels eines besonders gebauten Empfängers wird das Strahlungsfeld der in der Grundschwingung bzw. der in verschiedenen Oberschwingungen erregten Antenne ausgemessen. Die Messungen werden ausgeführt bis zur Erregung der Antenne in der sechsten Oberschwingung.

Bei Erregung in der Grundschwingung wird die gesamte Strahlung senkrecht von der Antenne in ihrer Äquatorebene ausgesandt. Geht man aber zur Erregung in Oberschwingungen über, so erfolgt eine Strahlung der Antenne in mehreren Richtungen, und zwar ergeben sich stets so viele Strahlungsrichtungen, wie Strombäuche auf der ganzen Antenne vorhanden sind. Zwischen den gemessenen Strahlungsdiagrammen und den nach den Abrahamschen Gleichungen berechneten Strahlungskurven ergibt sich in bezug auf die Richtung der Strahlungsäste eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Amplitude der in den einzelnen Richtungen ausgestrahlten Energie ergibt sich dagegen zunächst eine Abweichung zwischen Rechnung und Messung. Der Grund dafür liegt darin, daß man bisher bei der Rechnung stets voraussetzte, daß die Stromamplitude in den einzelnen Schwingungsbäuchen auf der Antenne denselben Wert hat. In Wirklichkeit wird aber die Stromamplitude in dem Strombauch, an dem die Erregung durch den Sender stattfindet, wesentlich größer sein als in den benachbarten Strombäuchen. Berücksichtigt man dies in der Rechnung, so stimmen auch hinsichtlich der Amplitude die in den einzelnen Richtungen ausgesandten Energiemengen mit den gemessenen Werten überein.

3. In verschiedenen Fällen wird durch Einschaltung von Spulen die Strahlung einzelner Schwingungsbäuche auf der

Antenne verhindert und dadurch ein besonderes Strahlungsdiagramm erzielt, das ebenfalls mit den rechnerischen Ergebnissen übereinstimmt.

4. Für die Praxis sind die erhaltenen Ergebnisse insofern von Wert, als man heute bei der drahtlosen Telegraphie über große Entfernungen mit Erfolg kurze Wellen unter 100 m Wellenlänge verwendet. Durch Erregung der Sendeantenne in Oberschwingungen ist man in der Lage, den größten Teil der ausgestrahlten Energie nicht wie bisher bei den langen Wellen senkrecht von der Antenne, also parallel zur Erdoberfläche, sondern unter einem mehr oder weniger spitzen Winkel gegen die Antenne und somit schräg nach oben auszusenden, und dadurch die Strahlung von vornherein in Höhen zu schicken, die für die Ausbreitung kurzer Wellen besonders geeignet sind.

(Eingegangen 7. Januar 1926)

4. *Über den Widerstand von Kugeln; von H. Liebster*[1])

Der Widerstand, der sich einer sehr langsamen Bewegung einer Kugel durch ein unendlich ausgedehntes, zähes Medium entgegenstellt[2]), ist von Stokes und Oseen[3]) berechnet worden. Stokes löste die hydrodynamischen Differentialgleichungen für dies Problem unter Vernachlässigung aller quadratischen Glieder, Oseen wies nach, daß die Bewegungen des Mediums von Stokes nur in der Nähe der Kugel richtig berechnet sind. Es dürfen quadratische Glieder von der Form $u\frac{\partial u}{\partial x}$, die halbquadratische genannt werden, nicht vernachlässigt werden. Oseen führte die Rechnung unter Berücksichtigung dieser Glieder durch.

Zur Prüfung ihrer Theorien dienten bisher vorwiegend Messungen von Arnold.[4]) Er hat den Widerstand gemessen, den die Kugeln zu überwinden haben, wenn sie längs der Achse eines Zylinders fallen. Für Reynoldssche Zahlen unter 0,05, bei denen die Gleichungen beider Autoren praktisch dieselben Widerstandswerte ergeben, bestätigen die Versuche diese Gleichungen. Eine Entscheidung zwischen beiden Gleichungen bei größeren Reynoldsschen Zahlen herbeizuführen und ihre Gültigkeitsgrenzen zu bestimmen, sind die Versuche wenig geeignet, da die Genauigkeit der Messungen mit zunehmender Geschwindigkeit geringer wird. Weiterhin hat Allen[5]) bei den Reynoldsschen Zahlen von 0,2 bis

1) Auszug aus einer Dissertation, Leipzig 1923. Vorläufige Veröffentlichung Phys. Zeitschr. 25. S. 670. 1924.

2) Literaturzusammenstellung bei Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 62. S. 1. 1920.

3) C. W. Oseen, Arkiv f. math., astr. o. fys. Nr. 6. S. 75. 1910; Nr. 9. S. 1. 1913.

4) H. D. Arnold, Phil. Mag. 22. S. 755. 1911.

5) H. S. Allen, Phil. Mag. 50. S. 323. 1900.

10 Versuche mit Luftblasen in Wasser zur Messung des Widerstandes von Kugeln gemacht. Diese Versuche streuen sehr in ihren Werten. Es fehlt auch noch der Nachweis, daß sich hier Luftblasen wie feste Körper verhalten.

Der Widerstand bei mittleren Geschwindigkeiten, d. h. bei den Reynoldsschen Zahlen bis 1000, war auch schon von Allen gemessen worden. Hier hatte er Bernsteinkugeln verwendet. Es fehlte aber noch der Anschluß dieser Messungen sowohl nach höheren als nach geringeren Reynoldsschen Zahlen hin. Für die großen Reynoldsschen Zahlen (über 1000) liegen eine Reihe Arbeiten vor, die gut untereinander übereinstimmen. Es erschien daher wünschenswert:

1. Neue Experimente anzustellen, aus denen sich die Gültigkeitsbereiche der theoretischen Gleichungen ersehen ließen.

2. Die Widerstände ohne größere Lücken bis zur Reynoldsschen Zahl 1000 zu messen.

Weiterhin vergrößert sich der Widerstand, wenn die Kugel in der Nähe einer Wand fällt. Zu den Theorien, die hierüber in verschiedenen Abhandlungen erschienen sind, fehlten noch die experimentellen Bestätigungen. Es war daher:

3. Der Widerstand der Kugel beim Fall längs einer nahen Wand zu bestimmen.

Ferner haben Schiller und Döge[1]) und F. S. Schmidt[2]) beim Beginn der Fallbewegung, solange die Kugel noch beschleunigt fiel, verhältnismäßig regelmäßige Schwankungen der Geschwindigkeit beobachtet. Es war die Frage zu klären:

4. Ob im weiteren Verlauf der Bewegung die Geschwindigkeit konstant wird oder nach irgendwelchen Gesetzmäßigkeiten um einen Mittelwert schwankt.

Die Versuchsanordnung

Es gibt zwei Möglichkeiten, den Widerstand fester Körper in widerstehenden Medien zu bestimmen. Einmal bewegt man den festen Gegenstand durch das ruhende Medium, das andere Mal hat man ruhende Körper in einem gleichmäßig bewegten

1) L. Schiller u. A. Döge, Leipz. Ber. 64. S. 13. 1912.

2) F. Sigismund Schmidt, Zur beschleunigten Bewegung kugelförmiger Körper in widerstehenden Mitteln, Diss. Leipzig 1919.

Medium. Bei der ersten Anordnung kann man als bewegende Kraft die Schwere oder den Auftrieb nehmen, die durch das Volumen des Körpers und die Dichtedifferenz gegeben sind. Widerstand und bewegende Kraft sind dann einander gleich, wenn die Geschwindigkeit konstant ist. Diese Methode hat den Vorteil, daß jegliche Zusatzwiderstände an Aufhängungen und dergl. wegfallen. Nachteilig ist, daß man immer prüfen muß, ob die Endgeschwindigkeit praktisch erreicht ist. Bei gegebener Versuchsanordnung dieser Art ist gewöhnlich der Geschwindigkeit eine obere Grenze gesetzt, da größere Endgeschwindigkeiten auch erst nach einem längeren Fallweg erreicht werden.

Bei der anderen Anordnung muß die Kugel fest aufgehängt werden. Der Widerstand wird aus den Kräften bestimmt, die den Körper in seiner Ruhelage halten. Die Zeit des Versuches ist hier unbeschränkt, so daß die Erreichung des Endzustandes der Bewegung sichergestellt ist. Dagegen muß man auf den Turbulenzzustand des strömenden Mediums und die örtliche und zeitliche Konstanz seiner Bewegung achten.

Die Versuche haben bisher bei beiden Anordnungen zu denselben Resultaten geführt. Es besteht jedoch ein prinzipieller Unterschied zwischen ihnen. Die Geschwindigkeit des Gegenstandes ist, wie später gezeigt wird, bei größeren Reynoldsschen Zahlen nicht konstant, wenn die erste Anordnung gewählt wird. Sie schwankt um einen Mittelwert. Außerdem kommen geringe Richtungsänderungen vor. Die Strömung um den Gegenstand unterliegt zeitlichen Schwankungen. Bei der zweiten Anordnung wird erzwungen, daß die Geschwindigkeit des Gegenstandes gegen unendlich ferne Teile des Mediums konstant ist. Es gibt aber in dem widerstehenden Medium auch in diesem Falle um den Gegenstand herum Abweichungen von dem stationären Strömungszustand.[1]) Diese Störungen können aber auf den festliegenden Gegenstand nicht zurückwirken wie auf einen frei beweglichen. Es ist also damit zu rechnen, daß in irgendwelchen Fällen beide Versuchs-

1) Der Strömungszustand kann nur dann als stationär angesehen werden, wenn das Koordinatensystem in die Kugel verlegt ist. In diesem Sinne ist auch im folgenden das Wort „stationär" gebraucht.

arten merklich verschiedene Resultate geben, wenn auch bei Kugeln sich bisher noch keine meßbaren Unterschiede gezeigt haben.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde nur die erste Anordnung verwendet. Als Versuchskörper dienten fast immer Stahlkugeln, nur in drei Fällen Bleikugeln. Die im Handel käuflichen Kugellagerkugeln waren genügend kugelförmig. Sie wurden mit einem Komparator von Zeiss ausgemessen. Da die Oberfläche der Kugeln spiegelte, war bei einer einzelnen Kugel der Rand unter dem Komparator nicht erkennbar. Daher wurden zur Messung drei Kugeln gleicher Größe nebeneinander gelegt. Die gegenseitigen Spiegelungen an den Berührungsstellen auf nebeneinanderliegenden Kugeln sind völlig symmetrisch. Daher läßt sich die Berührungsstelle mit Bestimmtheit angeben und die mittlere Kugel von Berührungsstelle zu Berührungsstelle gut messen. Die Bleikugeln[1]) waren nicht exakt kugelförmig. Es scheint aber, als ob die kleinen Abweichungen von der Kugelgestalt keinen wesentlichen Einfluß auf den Widerstand, den die Kugel erfährt, haben.

Die Verwendung kleiner schwerer Stahlkugeln hat folgende Vorteile: Da die Kugeln klein sind, ist das Verhältnis von Kugelradius und Abstand des Kugelmittelpunktes von der Gefäßwand klein. Damit werden auch die Wirkungen der Wände klein. Größere Reynoldssche Zahlen wurden durch geringere Werte der Zähigkeit des Mediums erreicht. Angenehm waren die großen Geschwindigkeiten, die von den Stahlkugeln bald erreicht wurden. Da geringe lokale Strömungen in einem großen Wasserbehälter, wie er auch verwendet wurde, nur schwer zum völligen Verschwinden zu bringen sind, mußte die Geschwindigkeit der Kugeln schon so groß sein, daß die Strömungen keine Korrekturen verursachten.

Als widerstehende Medien wurden Glyzerin, Zuckerlösungen und Wasser verwendet. Die Zähigkeiten dieser Substanzen wurden relativ gegen Wasser nach Poiseuille gemessen.

Die Gefäße, die zur Verwendung kamen, hatten die inneren

---

1) In der Tab. 1, S. 548, sind die Versuche mit Bleikugeln an dem angegebenen spezifischen Gewicht 11,2 erkennbar.

Abmessungen $8 \times 8 \times 20$ cm³ und $30 \times 30 \times 150$ cm³, sie hatten an den Seiten Glasfenster.

Zur genaueren Analyse des Falles wurde eine kinematographische Registrierung gewählt.[1]) Mit einer Bogenlampe wurde eine weiße Fläche hinter dem Gefäß erleuchtet. Die fallende Kugel hob sich dunkel gegen den hellen Hintergrund ab, gleichgültig, ob die Kugel blank oder schwarz mattiert war. Auf dem negativen Film erschien die Kugel hell weiß gegen dunklen Hintergrund. Zur Zeitmarkierung wurde ein rotierendes Zifferblatt mit feststehendem Zeiger mit aufgenommen. Es genügte, daß ein Zehntel des Randes des Zifferblattes mit abgebildet wurde, man konnte dann infolge entsprechender Kennzeichnung der Zehntel schon erkennen, vor welchem Felde der Einteilung der Zeiger stand. Das Zifferblatt war in 200 Felder (Skalenteile) geteilt, die Ablesegenauigkeit betrug ein Zehntel Skalenteil. Die ersten Versuche wurden mit einem Apparat gemacht, der von der Firma Nitsche in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellt war. Objektiv: Zeiss Tessar 1 : 3,5, f = 7,5. Später wurde ein Apparat von der Firma Ernemann, Aufnahmeapparat Modell A, verwendet, den die Helmholtzgesellschaft geliehen hatte.[2]) (Objektiv Ernemann, Anastigmat „Ernon" 1 : 3,5, f = 8 cm.) Die Geschwindigkeit der Aufnahme betrug 20—40 Bilder in der Sekunde, der Abstand Apparat-Gefäß 60 bis 200 cm, die Verkleinerung 1 : 7 bis 1 : 16.

Die Bilder wurden mit dem Komparator von Zeiss ausgemessen. Die unregelmäßigen Kornbildungen der photographischen Schicht und Verzerrungen der Bilder beim Entwickeln führten dabei zu Fehlern. Die Ränder der Gegenstände waren bei der Vergrößerung auf den Bildern unscharf. Es war daher günstiger, das Fadenkreuz des Komparators auf die Kugelmitte einzustellen, die sich recht gut abschätzen ließ. Es wurde auf dem Film der Abstand der Kugel von

---

1) Vgl. auch P. Hirsch, Zeitschr. f. ang. Math. u. Mech. 3. S. 93. 1923, der eine ähnliche Apparatur zu Widerstandsmessungen verwendet hat.

2) Für die Überlassung der Apparate sei auch an dieser Stelle gedankt.

einer horizontalen Marke gemessen. Diese Vergleichsmarke[1]) ließ sich noch besser einstellen, als der Mittelpunkt der Kugel, denn man konnte einen Faden des Fadenkreuzes in seiner ganzen Länge auf die Mittellinie der strichförmigen Marke rücken. Da auf dieser langen Strecke die Unregelmäßigkeiten der Kornbildung nicht mehr ins Gewicht fielen, war eine strichförmige Marke günstiger als eine punktförmige. Die Geschwindigkeit wurde im allgemeinen aus dem ersten Bild, auf dem die Endgeschwindigkeit erreicht war, und dem letzten einer Serie errechnet. Es wurde bestimmt, welche Zeit zwischen den zusammengenommenen Bildern verstrichen war, welchen Weg die Kugel während dieser Zeit zurückgelegt hatte, und der Quotient berechnet. Bisweilen machte es sich jedoch nötig, die Geschwindigkeit aus allen Bildern zu ermitteln. Sie wurde dabei wie oben aus dem ersten und letzten, zweiten und vorletzten Bild errechnet usw. Aus den einzelnen Werten der Geschwindigkeit wurde dann der Mittelwert gebildet, indem man jedem Wert ein Gewicht beilegte, das der Weglänge proportional war, die zu seiner Errechnung gedient hatte.

Die Versuchsergebnisse wurden in dimensionslosen Größen aufgetragen. Es bedeuten:

d = Durchmesser der Kugel,
v = Endgeschwindigkeit,
ϱ = Dichte des Mediums,
η = Zähigkeit des Mediums,
W = Widerstand,
ϱ_1 = Dichte der Kugeln.

Dann sind $R = \frac{d \cdot \varrho \cdot v}{\eta}$, die Reynoldssche Zahl, und $\psi = \frac{8 W}{\pi \varrho d^2 v^2}$, die Widerstandszahl, unsere dimensionslosen Koordinaten. Die Abhängigkeit des Widerstandes W von d, v, η, ϱ und ϱ_1, die wir suchen, läßt sich durch die Abhängigkeit der Größe ψ von der Reynoldsschen Zahl R angeben.

---

1) Als solche Marke läßt sich nicht der Rand des Bildes verwenden. Da der Apparat während der Aufnahme nicht ganz ruhig steht, verschiebt sich der Rand. Die horizontalen Marken wurden daher auf dem Glasfenster des Troges angebracht. Ebenso bei den Bestimmungen der seitlichen Schwankungen vertikale Marken, vgl. P. Hirsch a. a. O.

Beobachtungsergebnisse

Die gemessenen Werte von R und ψ sind in Tab. 1 neben den Werten von d, ϱ, ϱ_1, η und v verzeichnet. ψ ist in Abhängigkeit von R in Fig. 1 in logarithmischen Koordinaten aufgetragen (gekennzeichnet durch stehende Kreuze). Die Punkte liegen sehr verstreut, soweit es sich um Reynoldssche Zahlen über 500 handelt. Diese Versuche sind in dem

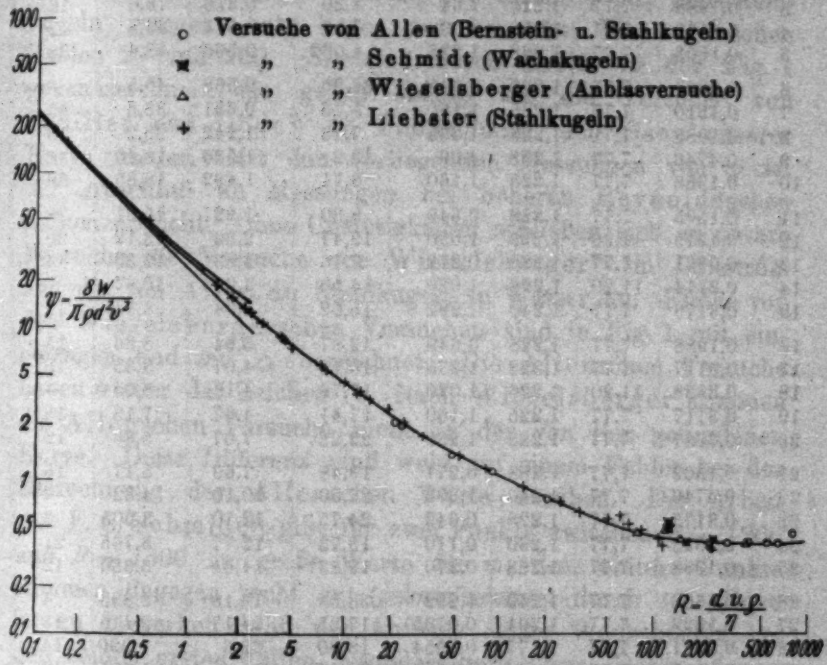


Fig. 1

großen Gefäß, das die Ausmaße 30 × 30 × 150 cm³ hatte, gemacht. Bei dieser langen Fallstrecke von 150 cm bewirkten die Abweichungen der Fallrichtung von der Vertikalen, daß sich die Kugeln häufig von der Mitte des Gefäßes erheblich entfernten. Geschieht diese Entfernung in der Richtung der optischen Achse des kinematographischen Apparates, so wird die Geschwindigkeit falsch berechnet. Denn die Bildverkleinerung, die aus der Entfernung der Mittellinie des Gefäßes vom Aufnahmeapparat berechnet wurde, stimmt dann nicht mehr

Tabelle 1

Nr.	Kugel		Flüssigkeit		Geschw.	R	ψ	Bilderzahl
	Durchmesser cm	Dichte	Dichte	Zähigkeitsdichte	cm/sec			
1	0,1503	7,77	1,225	2,66	2,402	0,1355	182,5	13
2	0,0961	7,77	1,228	1,235	2,058	0,160	158,5	36
3	0,1988	7,77	1,225	2,64	4,20	0,316	78,8	16
4	0,3179	7,77	1,258	4,09	6,57	0,511	49,8	42
5	0,1503	7,77	1,228	1,235	4,082	0,566	48,4	33
6	0,0961	7,77	1,228	0,649	38,35	0,568	45,5	—
7	0,1510	7,77	1,225	1,160	5,28	0,681	38,6	45
8	0,1988	7,77	1,228	1,235	7,73	1,242	23,2	19
9	0,4746	7,77	1,258	4,09	13,2	1,530	18,40	18
10	0,1988	7,77	1,225	1,160	8,71	1,492	18,35	36
11	0,1505	7,77	1,228	0,649	8,30	1,927	15,21	28
12	0,1915	11,20	1,226	1,030	12,47	2,32	13,12	20
13	0,0961	7,77	1,288	0,272	7,16	2,53	12,35	17
14	0,2114	11,20	1,226	1,020	14,50	3,005	10,67	—
15	0,3179	7,77	1,240	1,292	16,02	3,94	8,54	12
16	0,1988	7,77	1,228	0,649	12,87	3,94	8,36	15
17	0,3117	7,77	1,228	1,235	16,13	4,07	8,35	16
18	0,2388	11,20	1,226	1,020	17,78	4,16	8,05	—
19	0,3117	7,77	1,225	1,160	17,41	4,67	7,18	13
20	0,3937	7,77	1,228	1,235	22,22	7,07	5,66	12
21	0,1503	7,77	1,288	0,271	13,48	7,69	5,17	16
22	0,4746	7,77	1,240	1,292	27,50	10,10	4,32	7
23	0,3173	7,77	1,228	0,649	24,75	12,10	3,605	6
24	0,1023	7,77	1,230	0,110	13,78	12,77	3,765	21
25	0,1988	7,77	1,288	0,270	19,83	14,61	3,330	12
26	0,6363	7,77	1,240	1,292	38,9	19,18	2,895	4
27	0,1023	7,77	1,204	0,0735	17,35	24,17	2,415	13
28	0,0961	7,77	1,177	0,0554	18,80	32,6	1,990	14
29	0,1510	7,77	1,204	0,0735	26,97	55,4	1,485	19
30	0,1503	7,77	1,177	0,0552	30,38	82,7	1,196	9
31	0,1988	7,77	1,177	0,0553	40,15	144,3	0,903	11
32	0,1025	7,77	1,000	0,01445	35,3	250,0	0,727	8
33	0,1023	7,77	1,000	0,01159	38,2	337,5	0,622	15
34	0,1506	7,77	1,000	0,0144	48,7	509	0,563	6
35	0,1506	7,77	1,000	0,0117	47,5	611	0,590	9
36	0,1023	7,77	0,994	0,00717	41,7	696	0,527	11
37	0,1023	7,77	0,987	0,00536	43,8	844	0,481	12
38	0,1981	7,77	1,000	0,01170	64,3	1090	0,423	8
39	0,1981	7,77	1,000	0,01170	67,9	1148	0,379	9
40	0,3179	7,77	1,000	0,01170	87,5	2380	0,368	10
41	0,3179	7,77	1,000	0,01170	88,4	2402	0,360	8

für die Bahn der Kugel. Daher sind die angegebenen Werte mit großen Reynoldsschen Zahlen nicht so genau.

Die experimentelle Kurve krümmt sich von dem Gebiete der Reynoldsschen Zahlen, in dem das Stokessche bzw. Oseensche Gesetz gilt, bis zu dem Gebiete, wo ψ konstant ist, und der Widerstand sich mit dem Quadrat der Geschwindigkeit ändert, stetig. Versuche, die Allen[1]) mit Bernsteinkugeln gemacht hat, liegen zwischen den Reynoldsschen Zahlen 20 und 220. Sie sind durch Kreise in der Fig. 1 gekennzeichnet. Sie geben ebenso wie die Versuche von Schiller und Döge[2]) an Pilotballonen den Gang unserer Kurve wieder. Mit den vorliegenden Messungen von ψ ist der Anschluß an Messungen bei höheren Reynoldsschen Zahlen erreicht. Ohne Unstetigkeiten schließen sich an unsere Versuche die Versuche von Wieselsberger[3]) im Luftstrom und die von Allen an Stahlkugeln in Wasser an. Einige von den Wieselsbergerschen Versuchen sind in Fig. 1 mit eingetragen und mit $\triangle$ bezeichnet. Die Allenschen Versuche haben wieder das Zeichen $\bigcirc$. Nach Wieselsberger stimmen die Allenschen Versuche nicht zu der von ihm gefundenen Kurve. Diese Differenz muß wohl auf einem Fehler bei der Umrechnung der Allenschen Werte beruhen. Die Arbeit von F. S. Schmidt[4]) gibt für zwei Punkte zwischen $R = 1200$ und $R = 1300$ zu große Werte für ψ, drei weitere Punkte stimmen dagegen recht gut (gekennzeichnet durch $\otimes$). Dazu ist zu bemerken, daß der Auftrieb seiner Wachskugeln bei den beiden ersten Fällen besonders gering war. Daher können die Abweichungen dieser beiden Versuche wohl auf Meßfehler zurückgeführt werden.

In der Fig. 1 sind außer den experimentellen Daten und einer durch sie gezogenen Interpolationskurve noch zwei weitere Kurven gezeichnet. Die eine gibt das Stokessche Gesetz

---

1) S. Allen, a. a. O.

2) L. Schiller u. A. Döge, a. a. O. Diese Versuche lassen sich nur angenähert berechnen, da die Temperatur der Luft nicht angegeben ist. Sie sind in der Fig. 1 nicht eingetragen.

3) C. Wieselsberger, Phys. Zeitschr. 23. S. 219. 1922.

4) F. S. Schmidt, a. a. O.

wieder, das in unseren dimensionslosen Größen geschrieben die Form annimmt

$$\psi = \frac{24}{R}.$$

Die zweite Kurve zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes von Kugeln in Flüssigkeiten, wie sie Oseen[1]) unter Berücksichtigung der halbquadratischen Glieder der hydrodynamischen Differentialgleichungen berechnet. Auch die Oseensche Gleichung läßt sich als eine Gleichung zwischen den dimensionslosen Koordinaten ψ und R schreiben. Sie lautet

$$\psi = \frac{24}{R}\left(1 + \frac{3}{16}R\right).$$

Beide Gleichungen beziehen sich auf ein räumlich unendlich ausgedehntes Medium. Die Versuche sind aber in einem begrenzten Raum gemacht. Es lassen sich an den experimentellen Widerstandswerten Korrekturen anbringen, um sie auf ein unendliches Medium umzurechnen. Auch diese sollen diskutiert werden. Sie sind von Ladenburg[2]) und Faxén[3]) berechnet worden. Sie lösen die hydrodynamischen Gleichungen — Ladenburg ohne die quadratischen Glieder, Faxén mit den von Oseen beibehaltenen halbquadratischen — mit anderen Grenzbedingungen als Stokes und Oseen.[4]) Bei diesen ist die Geschwindigkeit des Mediums in unendlicher Entfernung von der bewegten Kugel Null. Jene haben unter der Voraussetzung gerechnet, daß die Kugel längs der Achse eines unendlich langen Zylinders fällt. Dabei ist die Geschwindigkeit des Mediums an den Zylinderwandungen gleich Null.

Der Widerstand in einem Zylinder von dem Durchmesser ζ errechnet sich nach Ladenburg nach der Gleichung:

$$W = 3\pi d\eta v\left(1 + 2{,}4\frac{d}{\zeta}\right).$$ [5])

1) C. W. Oseen, Ark. f. math. astron. o. fys. 6. S. 75. 1910; 9. S. 1. 1913.

2) A. Ladenburg, Ann. d. Phys. 23. S. 477. 1907.

3) H. Faxén, Einwirkung der Gefäßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit. Diss. Upsala 1921.

4) Die Annahme, daß an der Oberfläche der Kugel das Medium fest haftet, und daher die Geschwindigkeit relativ zur Kugel null ist, ist in allen Fällen beibehalten.

5) Es sei bemerkt, daß auch d/ζ dimensionslos ist.

Wir führen die obigen dimensionslosen Größen R und ψ ein und formen die Gleichung um:

$$\frac{24}{R} = \frac{\psi}{1 + 2{,}4\,\frac{d}{\zeta}}.$$

$\frac{24}{R}$ ist aber der Widerstandskoeffizient für ein unendlich ausgedehntes Medium, wenn wir nach Stokes rechnen. Faxén gibt für dieselben Verhältnisse an

$$W = \frac{3\pi d\,\eta\,v}{1 - \frac{3}{16}\,\frac{d\varrho v}{\eta} - \frac{d}{\zeta}\,L\left(\frac{\zeta\varrho v}{4\eta}\right) + \frac{d^3}{\zeta^3}\cdot 2{,}09}.$$

L ist eine von ihm für einzelne Werte des Arguments numerisch berechnete und dazwischen graphisch interpolierte Funktion. Wir formen dies wieder um:

$$\frac{24}{R\left(1 - \frac{3}{16}R\right)} = \psi\,\frac{\left[1 - \frac{3}{16}R - \frac{d}{\zeta}\,L\left(\frac{\zeta}{4d}\cdot R\right) + \frac{d^3}{\zeta^3}\cdot 2{,}09\right]}{1 - \frac{3}{16}R}.$$

$\frac{24}{R\left(1 - \frac{3}{16}R\right)}$ ist der Widerstandskoeffizient, der aus der Gleichung von Faxén für unendlich großes ζ folgt. Dieser stimmt mit dem oben genannten Widerstandskoeffizienten von Oseen $\psi = \frac{24}{R}\left(1 + \frac{3}{16}R\right)$ bis auf Glieder zweiter Ordnung überein.[1])

Bei den vorliegenden Versuchen war der Querschnitt des Gefäßes quadratisch. Für diesen Fall gibt es bisher keine Widerstandsberechnungen. Wollte man die für den Zylinder vorhandenen Gleichungen anwenden, so müßte man den quadratischen Trog durch einen Zylinder von gleicher Wirkung ersetzen. Als solcher wurde der Zylinder gleichen Querschnitts

1) In der vorläufigen Veröffentlichung (a. a. O.) ist nach der Oseenschen Gleichung auf unendliches Medium umgerechnet.

$$\frac{24}{R}\left(1 + \frac{3}{16}R\right) = \psi\left[1 - \frac{3}{16}R - \frac{d}{\zeta}L + \frac{d^3}{\zeta^3}\cdot 2{,}09\right]\left[1 + \frac{3}{16}R\right].$$

Für Reynoldssche Zahlen, die klein gegen 1 sind, müssen beide Rechnungsarten dasselbe Resultat geben. Die Verschiebung der Zahlenpaare (experimentelle und theoretische Werte) ist bei Annäherung an $R = 1$ und darüber in diesen verschiedenen Rechnungsarten begründet.

angenommen und auf diesen die Gleichungen von Ladenburg und Faxén angewendet.

Der Durchmesser des Zylinders, mit dem gerechnet wurde, war 9,03 cm, da unser Gefäß 64 qcm Querschnitt hatte.

Auf die Berücksichtigung der Nähe des Bodens und der freien Flüssigkeitsoberfläche wird wohl besser verzichtet. Diese

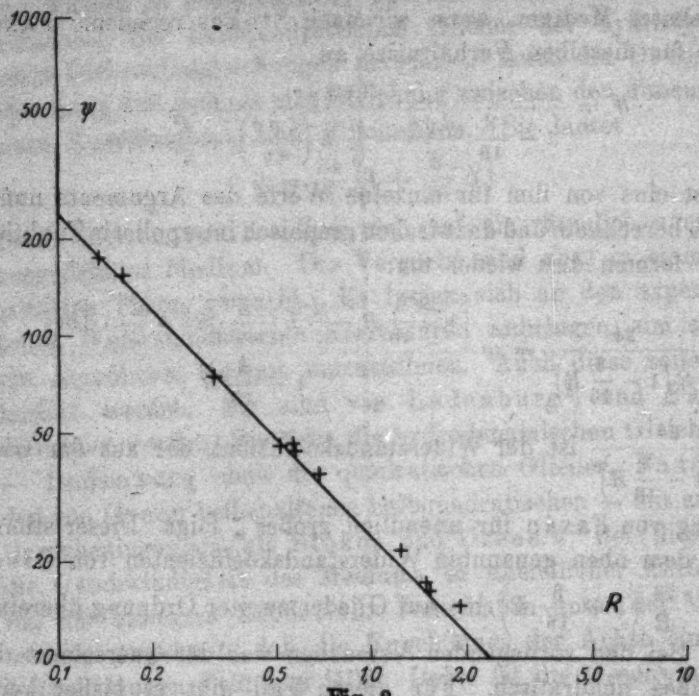


Fig. 2

Korrektur ließe sich nach einer Rechnung von Ladenburg durchführen[1]), der den Widerstand von Kugeln zu berechnen versuchte, die zwischen zwei parallelen festen Ebenen senkrecht zu diesen sich gleichmäßig bewegen. Gegen die Rechnung Ladenburgs sind Bedenken geäußert worden. Ihre Anwendung hier ist auch nicht ohne weiteres möglich. Der Boden unseres Gefäßes und die freie Flüssigkeitsoberfläche sind nicht unendlich groß, außerdem gilt für die freie Oberfläche eine andere Grenzbedingung. Die Korrekturen wären

1) Vgl. die in der vorläufigen Veröffentlichung angegebenen Werte.

wohl auch im allgemeinen so klein, daß sie keinen großen Einfluß auf das Resultat hätten.

Wir geben in Tab. 2 und Figg. 2 und 3 die Resultate der Versuche, die nach Ladenburg bzw. Faxén auf ein unendliches Medium umgerechnet sind. ψ_0 ist in der Tab. 2 der experimentell gefundene, unkorrigierte Wert. Bis $R = 0{,}6$

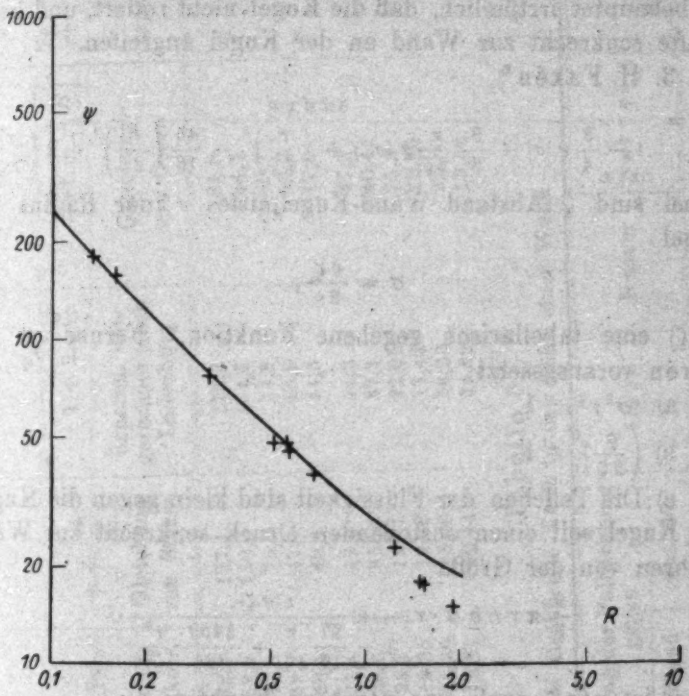


Fig. 3

liegen die Punkte nahe bei den theoretischen Kurven, ohne daß man der einen den Vorzug geben könnte. Bei höheren Reynoldsschen Zahlen dagegen liegen die Punkte unterhalb der Oseenschen und oberhalb der Stokesschen Kurve.

Versuche in unmittelbarer Nähe einer Wand

Diese Versuche sollen den Einfluß einer einzigen nahen Wand ergeben, wenn die Kugel parallel zu der Wand fällt. Es lagen drei theoretische Gleichungen zu diesem Problem vor.

1. H. A. Lorentz[1])

$$W_L = 3\pi d\eta v\left(1+\frac{9}{16}\frac{d}{2\zeta}\right).$$

2. J. Stock[2])

$$W_{St} = 3\pi d\eta v\left[\frac{1}{1-\frac{9}{16}\frac{d}{2\zeta}} - \left(\frac{d}{4\zeta}\right)^3\left(1+\frac{9}{16}\frac{d}{2\zeta}\right)\right].$$

Er behauptet irrtümlich, daß die Kugel nicht rotiert, und keine Kräfte senkrecht zur Wand an der Kugel angreifen.

3. H. Faxén[3])

$$W_F = \frac{3\pi d\eta v}{1-\frac{3}{4}r|\sigma| - \frac{9}{8}\frac{r}{2\zeta}\chi(\sigma\zeta) + \left(\frac{r}{2\zeta}\right)^3 - \frac{45}{16}\left(\frac{r}{2\zeta}\right)^4 + 2\left(\frac{r}{2\zeta}\right)^5}$$

Dabei sind ζ Abstand Wand-Kugelmitte, r der Radius der Kugel

$$\sigma = \frac{\varrho v}{2\eta},$$

$\chi(\sigma\zeta)$ eine tabellarisch gegebene Funktion. Ferner ist bei Faxén vorausgesetzt

a) $\sigma^2 r^2 \ll 1$.

b) $\left(\frac{\varrho}{2\zeta}\right)^6 \ll 1$.

c) Die Teilchen der Flüssigkeit sind klein gegen die Kugel. Die Kugel soll einen abstoßenden Druck senkrecht zur Wand erfahren von der Größe

$$\frac{9}{8}\pi r\eta v\sigma\cdot r\frac{\tau(\sigma\zeta)}{1-\frac{27}{16}\frac{r}{\zeta}+\frac{1459}{384}\frac{r^3}{\zeta^3}}.$$

Dabei ist $\tau(\sigma\zeta)$ auch eine gegebene Funktion.

Die Kugel soll so rotieren, wie sie rotieren würde, wenn sie an der Wand herabrollte. Lorentz und Stock lehnen sich in ihren Rechnungen an Stokes, Faxén wieder an Oseen an.

Bei Vorversuchen wurde an Kugeln, an denen eine kleine Luftblase hing, die von Faxén geforderte Rotation der Kugel beobachtet.

Bei diesen Versuchen stellte sich aber auch heraus, daß infolge der abstoßenden Wirkung der Wand die Kugel sich

1) H. A. Lorentz, Abhandl. über theor. Phys. Leipzig 1907.
2) J. Stock, Crak. Anz. 1911 zitiert nach Faxén a. a. O.
3) H. Faxén, a. a. O.

Tabelle 2

Nummer	R	$\frac{d}{\zeta}$	$\frac{d}{\zeta} L\left(\frac{\zeta}{4d} \cdot R\right)$	ψ_0 exper. unkorr.	$\psi = \frac{24}{R}$ Gleichung von Stokes	$\psi = \frac{\psi_0}{1 + 2{,}4\,\frac{d}{\zeta}}$ experim. umgerechnet nach Ladenburg	$\psi = \frac{24}{R\left(1 - \frac{3}{16}R\right)}$ Gleichung von Oseen	$\psi = \frac{\psi_0\left(1 - \frac{3}{16}R - \frac{d}{\zeta}L..\right)}{1 - \frac{3}{16}R}$ experim. umgerechnet nach Faxén
1	0,1355	0,0166	0,017	182,5	177,1	175,3	181,8	179,3
2	0,160	0,0106	0,007	158,5	150,0	154,7	154,7	157,2
3	0,316	0,0220	0,018	78,8	75,9	74,8	80,7	77,3
4	0,511	0,0352	0,023	49,8	47,0	45,9	52,0	48,5
5	0,566	0,0166	0,006	48,4	42,4	44,6	47,5	48,2
6	0,568	0,0106	0,002	45,5	42,2	44,3	47,3	45,4
7	0,681	0,0167	0,005	38,6	35,25	37,1	40,4	38,4
8	1,242	0,0220	0,004	23,2	19,31	22,05	25,2	23,1
9	1,492	0,0220	0,004	18,35	16,08	17,42	22,35	18,27
10	1,530	0,0525	0,014	18,40	15,68	16,33	22,00	18,02
11	1,927	0,0166	0,002	15,21	12,44	14,62	19,52	15,17

Tabelle 3

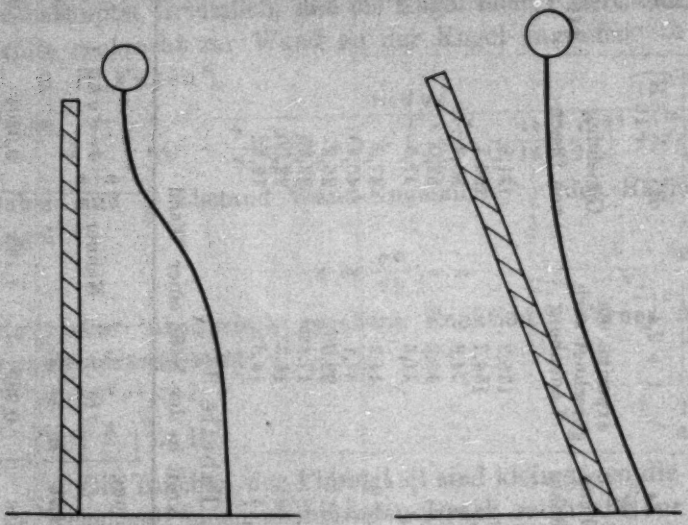
Die abstoßende Kraft in der Nähe einer Wand

Nr.	ζ [1]) cm	Wandneigung	Neigung der Fallrichtung gegen die Wand	Neigung der Fallrichtung gegen das Lot	$\tau(\sigma\,\zeta)$	Nenner	$\frac{9}{8}\pi r v \eta \tau \sigma$	Kraft Faxén	Kraft Versuch
2	0,098	0,0260	0,0224	0,0036	0,989	1,185	0,0204	0,0170	0,017
3	0,104	0,0116	−0,0007 [2])	0,0123	0,987	1,157	0,0219	0,0187	0,042
7	0,152	0,0283	0,049	0,0184	0,877	1,167	0,238	0,179	0,195

1) Die weiteren Versuchsdaten vgl. in Tab. 4.

2) Das „−"-Zeichen bedeutet Entfernung von der Wand.

bald so weit von der Wand entfernte, daß der Einfluß gering war. Deshalb wurde die Wand etwas geneigt (1 bis 2 Grad). Im Endzustand der Bewegung hielten sich die senkrecht zur Wand gerichtete Komponente des Gewichts der Kugel und die abstoßende Kraft der Strömung das Gleichgewicht (vgl. Fig. 4). Dieser Gleichgewichtszustand wurde gewöhnlich nur angenähert



Fall einer Kugel neben einer senkrechten Wand

Fall einer Kugel neben einer geneigten Wand

Fig. 4

erreicht, doch war die Entfernung von, bzw. Annäherung an die Wand so gering, daß mit parallelem Fallen gerechnet wurde. Schwierigkeiten bereiteten die Messungen des Wandabstandes. Der Meßfehler betrug 0,010 bis 0,015 cm bei einem Wandabstand von 0,1 bis 0,5 cm.

Zur Messung des zweiten Effektes, der Wandabstoßung, von Faxén, reichten die Versuchsmöglichkeiten nicht aus, die zur Verfügung standen. Es wird hierbei verlangt, daß $\frac{r^3}{\zeta^3} \ll 1$, da das quadratische Glied der Gleichung für abstoßende Kräfte im Nenner noch nicht endgültig berechnet ist. Unter dieser Bedingung wird der Effekt aber sehr klein. Da die Bedingung in unserem Falle nicht eingehalten war, war zu erwarten, daß die Resultate nur der Größenordnung nach mit der Theorie

übereinstimmten. Tab. 3 gibt die berechneten Werte. Man beachte, daß bei 3 auch die Widerstandsbestimmung (Tab. 4) ein falsches Resultat gibt! Bei den nicht aufgeführten Versuchen war der Effekt zu klein. Auf die Veränderung des Widerstandes durch die Wandnähe wurde der größte Wert gelegt. Die Resultate sind in Tab. 4 gegeben. Die ersten Spalten sind die Versuchsdaten. $\frac{9}{8}\frac{r}{2\zeta}\chi(\sigma\zeta)$ ist das Hauptglied der Entwicklung des Nenners in der Gleichung von Faxén, $\frac{3}{4}r\sigma$ ist das Korrektionsglied von Oseen. Es entspricht dem Glied $\frac{3}{16}R$, um das die Gleichung von Stokes durch Oseen erweitert ist (vgl. S. 550). Mit W_F ist der Widerstand nach Faxén bezeichnet, mit W_L und W_{St} der nach Lorentz und Stock. W ist der experimentelle Widerstand. Dieser ergibt sich als Differenz von Schwere und Auftrieb der Kugeln. Die Versuche mit einer größeren Zahl von Bildern sind geteilt, da sich im Laufe des Versuches der Abstand der Kugel von der Wand zu stark ändert. Innerhalb der Teile wurde mit konstantem Abstand gerechnet. Die Fehlergrenzen sind für W_F ermittelt.

Schon bei den kleinsten Kugeln ist W_L immer zu klein. Die Gleichung von Faxén gibt die Verhältnisse im ganzen am besten wieder. Die Reynoldssche Zahl der Versuche 10 und 11 liegt bei 1,7. Bei dieser Zahl sind auch ohne Wandnähe Abweichungen von den theoretischen Formeln gefunden.

Die Schwankungen der Geschwindigkeit im quasistationären Zustand

Die Flüssigkeitsbewegung um die Kugel bei den Reynoldsschen Zahlen, bei denen die Versuche gemacht wurden, ist, abgesehen von den Versuchen mit den kleinsten Reynoldsschen Zahlen, nur quasistationär. Mit Hilfe unserer kinematographischen Registrierung ließ sich für verhältnismäßig kurze Zeitabschnitte die mittlere Geschwindigkeit ermitteln. Es zeigten sich Schwankungen der Geschwindigkeit. Sie konnten aus Meßfehlern nicht erklärt werden. Die reinen Meßfehler setzen sich aus Fehlern in der Bestimmung des Weges und der Zeit zusammen. Für diese Fehler ließ sich wenigstens

Tabelle 4

Widerstände in der Nähe einer Wand

Nr.	$2r$	ϱ	η	v	ζ	R	$\frac{9}{8}\frac{r}{2\zeta}\chi(\sigma\zeta)$	$\frac{3}{4}r\sigma$	Nenner	Zähler	W_F	W_L	W_{St}	W
1a	0,0961	1,228	1,380	1,91	0,163	0,163	0,139	0,0306	0,832	0,239	0,288±0,013	0,279	0,286	0,298
1b	0,0961	1,228	1,380	1,73	0,110	0,141	0,229	0,0264	0,748	0,214	0,287±0,028	0,267	0,282	0,298
2a	0,1023	1,225	1,212	2,16	0,109	0,223	0,227	0,0419	0,735	0,253	0,344±0,023	0,320	0,340	0,360
2b	0,1023	1,225	1,212	2,09	0,088	0,217	0,290	0,0406	0,669	0,246	0,368±0,036	0,326	0,356	0,360
3a	0,1023	1,225	1,200	2,17	0,105	0,226	0,236	0,0425	0,725	0,251	0 346±0,027	0,320	0,341	0,360
3b	0,1023	1,225	1,200	2,04	0,104	0,213	0,242	0,0401	0,721	0,237	0,328±0,027	0,302	0,324	0,360
4a	0,1503	1,226	1,510	3,69	0,116	0,449	0,294	0,0844	0,618	0,791	1,280±0,155	1,080	1,207	1,142
4b	0,1503	1,226	1,510	3,14	0,095	0,383	0,382	0,0720	0,503	0,678	1,338±0,280	0,972	1,150	1,142
5a	0,1503	1,228	1,362	4,16	0,156	0,568	0,191	0,1057	0,706	0,805	1,139±0,075	1,023	1,090	1,142
5b	0,1503	1,228	1,362	3,48	0,110	0,470	0,311	0,0883	0,598	0,674	1,138±0,170	0,934	1,058	1,142
6	0,1503	1,226	1,473	3,80	0,161	0,475	0,193	0.0893	0,721	0,796	1,130±0,068	1,005	1,068	1,142
7a	0,1510	1,225	1,188	4,67	0,159	0,728	0,170	0,136	0,696	0,789	1,132±0,046	1,000	1,064	1,160
7b	0,1510	1,225	1,188	4,40	0,146	0,685	0,196	0.128	0,678	0,744	1,069±0,058	0,960	1,032	1,160
8a	0,1510	1,225	1,200	5,30	0,280	0,816	0,068	0,153	0,780	0,907	1,162±0,023	1,045	1,066	1,160
8b	0,1510	1,225	1,200	5,41	0,312	0,807	0,056	0,156	0,789	0,924	1,172±0,023	1,050	1,065	1,160
9	0,1503	1,228	1,405	4,63	0,387	0,610	0,048	0,114	0,839	0,925	1,101±0,028	1,024	1,037	1,142
10a	0,1988	1,225	1,175	8,18	0,238	1,70	0,084	0,318	0,601	1,807	3,00 ±0,053	2,24	2,35	2,64
10b	0,1988	1,225	1,175	8,48	0,283	1,75	0,059	0,329	0,613	1,871	3,06 ±0 053	2,24	2,32	2,64
11a	0,1988	1,225	1,188	8,44	0,281	1,73	0,061	0,324	0,618	1,881	3,05 ±0,053	2,26	2,34	2,64
11b	0,1988	1,225	1,188	8,64	0,323	1,77	0.044	0,331	0,627	1,924	3,07 ±0,053	2,26	2,32	2,64
12	0,1988	1,226	1,492	7,55	0,339	1,28	0,075	0,340	0,714	2,115	2,94 ±0,053	2,46	2,52	2,64
13a	0,1988	1,226	1,568	7,43	0,373	1,15	0,051	0,231	0,734	2,18	2,97 ±0,053	2,51	2,56	2,64
13b	0,1988	1,226	1,568	7,46	0,406	1,15	0,044	0,216	0,740	2,19	2,96 ±0,053	2,50	2,53	2,64
14	0,1988	1,228	1,381	7,76	0,514	1,36	0,022	0,256	0,723	2,01	2,78 ±0,053	2,23	2,25	2,64

eine obere Grenze bestimmen. Bei Bilderserien, bei denen die zwischen zwei Bildern zurückgelegten Wege sehr klein, die Zeitdifferenzen dagegen groß sind, wird der errechnete mittlere Fehler der Geschwindigkeitsbestimmung im wesentlichen von Fehlern der Wegmessung, nur im geringeren Grade von der Zeitmessung und der natürlichen Schwankung herrühren. Umgekehrt, wenn die Zeitdifferenzen klein und die Wege groß sind, wird der errechnete mittlere Fehler im wesentlichen von den Fehlern in der Zeitmessung herrühren.

Aus drei Serien, die den ersten Bedingungen genügten, ließ sich daher eine obere Grenze des mittleren Fehlers der Wegmessung ermitteln, aus sechs anderen Serien, die die anderen Bedingungen erfüllten, eine obere Grenze des mittleren Fehlers der Zeitmessung. Diese Grenzen betragen 4,8 μ für die Wegmessung und 0,12 Skalenteile für die Zeitmessung. Für die übrigen Serien wurde nach diesen Bestimmungen der zu erwartende prozentuale mittlere Fehler der Weg- und Zeitbestimmung ermittelt. Addieren wir diese beiden Fehler, d. h. rechnen wir mit dem ungünstigsten Fall, daß sich immer die

Tabelle 5

Versuch [1] Nr.	Mittlerer Fehler %		Mittlerer Fehler % der Geschwindigkeit	
	des Weges	der Zeit	errechnet	beobachtet
4	0,7	1,9	2,6	5,1
5	1,6	0,9	2,5	5,4
6	4,8	0,9	5,7	10,5
7	2,4	2,4	4,8	4,9
8	1,0	0,7	1,7	3,6
9	1,0	1,7	2,7	5,2
10	1,5	2,0	3,5	2,7
11	1,9	1,0	2,9	3,1
12	0,8	0,7	1,5	2,0
13	1,6	0,6	2,2	3,5
15	1,2	2,4	3,6	3,3
16	1,2	1,1	2,3	3,0
17	0,5	0,9	1,4	3,1
19	0,8	2,3	3,1	2,8
20	1,0	0,9	1,9	2,9
21	1,4	0,5	1,9	3,5

1) Die übrigen Versuche enthielten entweder zu wenig Bilder, so daß die Ermittlung der letzten Spalte nicht möglich war, oder sie sind zur Abschätzung der mittleren Fehler verwendet.

Fehler des Weges und der Zeit addieren und nie kompensieren, so bekommen wir für jede Serie eine obere Grenze für den mittleren prozentualen Fehler der Geschwindigkeit, der aus den Meßfehlern des Weges und der Zeit zu erwarten ist. In Tab. 5 sind die Resultate dieser Rechnungen gegeben, die letzte Spalte enthält die mittleren prozentualen Fehler, die

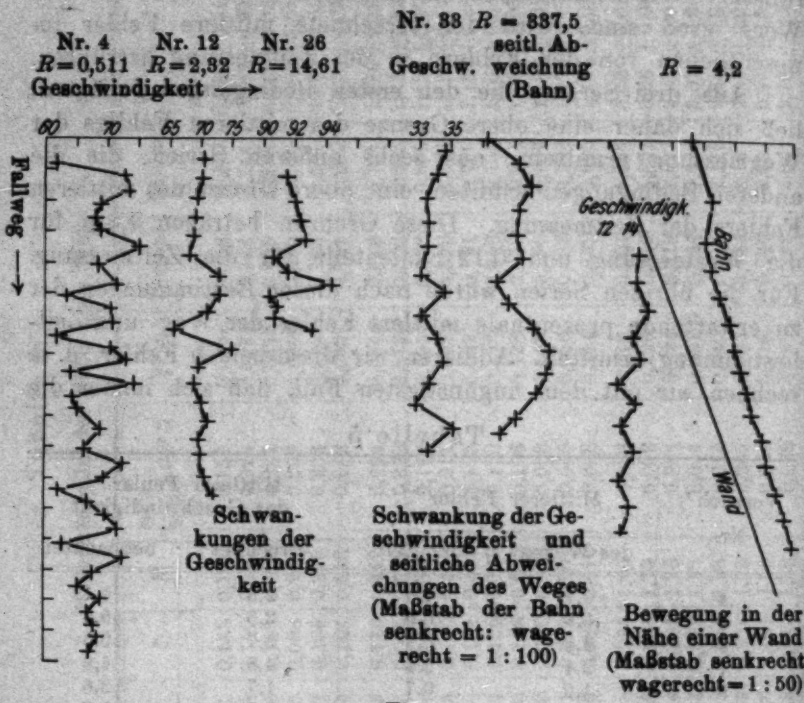


Fig. 5

direkt aus den Beobachtungen errechnet sind. Diese liegen fast durchweg über der oberen Grenze, die wir ermittelt haben. Damit ist erwiesen, daß Meßfehler für die vorhandenen Schwankungen nicht allein die Erklärung geben können. Es wurde versucht die Schwankungen als periodisch anzusehen. Es gelang aber weder die Perioden sicher abzuschätzen, noch eine Gesetzmäßigkeit für sie ausfindig zu machen, der sie sich auch nur mit einer geringen Annäherung unterworfen hätten. Einige Beispiele der Schwankungen gibt Fig. 5.

Diese Schwankungen traten aber nicht nur im Betrag der Geschwindigkeit auf, sondern auch in der Richtung. Um dies zu demonstrieren, wurden weiße, hell erleuchtete Tonkugeln in Wasser vor einem dunklen Hintergrund fallen gelassen und der Vorgang photographisch aufgenommen. Die Kugeln erschienen auf der Platte als schwarzes Band, an dem man die seitlichen Schwankungen beobachteu konnte. Auch bei einigen Aufnahmen mit dem Kinematographen wurde derselbe Effekt durch Ausmessen der Bilder festgestellt.

Zur Frage der aus unseren Beobachtungen jedenfalls nicht zu erschließenden Periodizität ist noch folgendes zu bemerken. F. S. Schmidt[1]) gelang es nachzuweisen, daß sich bei Reynoldsschen Zahlen über 1000 zu Beginn der Bewegung von der Kugel ein Wirbelring ablöst. Würden diesem ersten Ringe weitere folgen, so entstände eine Wirbelstraße. Unter welchen Bedingungen eine solche Wirbelstraße stabil ist, ist nicht bekannt. Die Tatsache, daß eine einfache Straße von Ringwirbeln labil ist, und die Erscheinungen an koaxialen Wirbelringen geben keinen Anhalt für die Existenz einer stabilen Wirbelanordnung hinter der Kugel. Dagegen kann man an aufsteigenden Luftblasen beobachten, daß sie in einer sehr regelmäßigen, fast sinusförmigen Bahn aufsteigen. In diesem Falle scheint eine gewisse stabile Wirbelanordnung vorhanden zu sein.

Auf der anderen Seite konnte Kármán[2]) zeigen, daß im Gebiet, wo ψ konstant ist, an der Kugel zwei parallele Wirbelfäden hängen. Sie haben entgegengesetzten Drehungssinn und verändern dauernd ohne Regelmäßigkeit ihre Lage. Sie üben entsprechend unregelmäßig Kräfte auf die Kugel aus, die senkrecht zur Bewegungsrichtung sind. Es ist einleuchtend, daß die auf diese Seitenkräfte zurückzuführenden seitlichen Bewegungen auch mit Geschwindigkeitsschwankungen in der Hauptbewegungsrichtung verbunden sind. In diesem Sinne erscheinen unsere Beobachtungen über die Geschwindigkeitsschwankungen, die zwischen $R = 0{,}5$ und 2500 gemacht sind, durchaus verträglich mit den Beobachtungen von Kármán im Gebiete $R > 1000$.

1) F. S. Schmidt, a. a. O.

2) Th. v. Kármán, Vorträge aus dem Gebiet der Äro- und Hydrodynamik, Berlin 1925.

Zusammenfassung

1. Es wurden mit einer kinematographischen Methode die Widerstände von Kugeln in Flüssigkeiten vom linearen bis zum quadratischen Widerstandsbereich bestimmt. Es ergab sich für die Abhängigkeit des dimensionslosen Widerstandskoeffizienten von der Reynoldsschen Zahl ein stetiger Verlauf.

2. Um einen Vergleich mit den Theorien von Stokes und Oseen zu ermöglichen, wurden die Widerstandswerte mit kleinen Reynoldsschen Zahlen nach Ladenburg und Faxén auf ein unendliches Medium umgerechnet. Dabei ergaben sich in beiden Fällen befriedigende Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment.

3. Es wurden die Widerstände von Kugeln in der Nähe einer Wand gemessen. Die Gleichungen von H. A. Lorentz und J. Stock gaben zu kleine Werte, die Gleichung von Faxén dagegen für Kugeln bis zu 0,15 cm Durchmesser richtige Werte. Die Gleichung von Faxén für einen Druck senkrecht zur Wand wurde auch bestätigt.

4. Es wurde festgestellt, daß bei Reynoldsschen Zahlen über 0,5 Geschwindigkeit und Richtung um einen Mittelwert unperiodisch schwanken. Aus den Schwankungen ist zu schließen, daß hinter der Kugel keine stabile Wirbelanordnung herrscht, wie hinter einem Zylinder.

Die Versuche zu vorliegender Arbeit wurden im physikalischen Institut der Universität Leipzig gemacht. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Schiller für die Anregung zu der Arbeit und den wertvollen Rat, mit dem er ihren Fortgang wesentlich gefördert hat, zu danken.

Greifswald im November 1926.

(Eingegangen 8. Januar 1926)

5. *Über die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoffstarkeffekt;*

von Raimund Wierl

(Münchener Dissertation)

(Hierzu Tafel X)

Inhalt: 1. Allgemeines. — 2. Die Versuchsanordnung. — 3. Die Ergebnisse. — 4. Zusammenfassung.

1. Allgemeines

Schon bei den ersten Mitteilungen über den neu entdeckten Effekt des elektrischen Feldes wies Johannes Stark[1]) auf eine merkwürdige Verschiedenheit der Intensitäten der langwelligen und kurzwelligen Linien des Aufspaltungsbildes hin. Ließ er Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoffgas in der Richtung des Vektors des zerlegenden elektrischen Feldes verlaufend eintreten, so erschienen die langwelligen Komponenten intensiver als die kurzwelligen. Richtete er dagegen das Feld den Kanalstrahlen entgegen, so kehrte sich der Intensitätsunterschied um, indem nunmehr die kurzwelligen Komponenten intensiver als die langwelligen waren. Diese umkehrbare Unsymmetrie der Intensitäten gilt für die beiden zueinander senkrecht polarisierten, durch eine Wollastonplatte auseinander gelegten Schwingungsebenen des Kanalstrahllichtes. Die Bezeichnung senkrecht und parallel bezieht sich dabei auf die Lage des elektrischen Vektors des Lichtes zur Feldrichtung. Unabhängig von Stark und Kirschbaum stellte H. Wilsar[2]) dieselbe Erscheinung an bewegten Wasserstoffteilchen fest. Genaue Schwärzungsmessungen ergaben dabei noch, daß das Intensitätsverhältnis bei beschleunigendem Feld (Gleichschaltung des Feldes mit der Bewegungs-

1) J. Stark, Berliner Berichte, 20. November 1913.
2) H. Wilsar, Göttinger Nachrichten 1914.

richtung der Kanalstrahlen) stets größer ist als bei bremsendem Feld. Lunelund[1]) untersuchte die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses vom Kathodenfall, also von der Geschwindigkeit der Teilchen. Er stellte für die p- und s-Komponenten eine Zunahme mit der Geschwindigkeit fest. Stark[2]) gibt auch für die Heliumlinien einen Unterschied der Intensitäten der äußeren Komponenten an, der aber mit dem Feld nicht umkehrbar sei. Nun überwiegt beim Heliumleuchten die ruhende Intensität die bewegte. Diese Feststellung und die von Lunelund gefundene Spannungsabhängigkeit veranlaßten Stark, die umkehrbare Dissymmetrie den bewegten Kanalstrahlteilchen zuzuschreiben. Alle diese Beobachtungen gelten für den Quereffekt. Der Strahl verläuft dabei parallel zu den Feldlinien. Die Beobachtungsrichtung steht senkrecht zu Strahl- und Feldrichtung. Beim Längseffekt ist die Strahlrichtung senkrecht zu der durch Feld- und Beobachtungsrichtung gegebenen Ebene. Aus geometrischen Gründen treten dabei nur die senkrecht zum Feld schwingenden Komponenten und zwar unpolarisiert auf. Hier fehlt nun die Intensitätsdissymmetrie der äußeren Komponenten. Stark[3]) gibt eine Deutung des umkehrbaren Unterschiedes der Intensitäten. Der Grundgedanke ist, daß bei Gleichfeld (die Bewegungsrichtung der Strahlen ist parallel dem Feldvektor) das Licht der langwelligen Linie auf der intensiver durch Stoß angeregten Atomseite (bei Stark auf der in die Geschwindigkeitsrichtung blickende Seite) emittiert wird. Bei der entgegengesetzten Feldschaltung ergibt sich daraus die intensivere kurzwellige Komponente. Niels Bohr[4]) hat eine Auffassung angedeutet, die von Sommerfeld, Rubinowicz, Pauli auf Grund der Epstein-Schwarzschildschen Theorie des Starkeffekts weiter ausgebildet wurde. Die Theorie[5]) kommt zu dem Ergebnis, daß langwellige Zerlegungskomponenten von Bahnübergängen herrühren, deren Anfangsbahnen mehr hinter dem Kern verlaufen, und umgekehrt. Diese Deutung ist der Orientierung

1) Lunelund, Ann. d. Phys. **45**. S. 517. 1914.
2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse, S. 39.
3) J. Stark, a. a. O. S. 102.
4) N. Bohr, Phil. Mag. **30**. S. 405. 1915.
5) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. S. 407.

nach umgekehrt zu der von Stark gegebenen. Während dort die Anregungsstärke für die größere Intensität verantwortlich sein soll, ist bei Bohr die Störungsfreiheit maßgebend. Das beiden Meinungen Gemeinsame und für die folgende Untersuchung Bedeutsame ist, daß die Emissionszentren der langwelligen und kurzwelligen Komponenten auf verschiedenen Seiten des Atomkernes liegen.

2. Die Versuchsanordnung

Die Untersuchungen wurden an bewegten und ruhenden Wasserstoffteilchen im Quereffekt durchgeführt.

Das Ziel des ersten Teiles dieser Arbeit war die Beantwortung der Frage, ob die Dissymmetrie beim Starkeffekt mit Recht *nur* den bewegten Teilchen zugeschrieben wird. Es kam also darauf an, im elektrischen Feld ausschließlich ruhendes Wasserstoffleuchten zu beobachten. Um das Wasserstoffgas zur Emission anzuregen, wird es mit Stickstoffkanalstrahlen beschossen. Damit kein Wasserstoff des Beobachtungsraumes durch den Kanal in den Entladungsraum gelangt und dort beschleunigt Anlaß zu bewegtem Wasserstoffleuchten gibt, muß die Kathode entsprechend dimensioniert sein. Reinliche Trennung zweier Gasräume ist zu erreichen durch einen langen und engen Kanal und durch die kräftige Saugwirkung einer im Kanal angreifenden Pumpe. Dementsprechend ist die verwendete Kathode ein zylindrischer Messingklotz von 8 cm Länge und $3\,^1/_2$ cm Durchmesser mit einer Kanalbohrung von 1,8 mm Durchmesser. Nahe dem unteren Rande mündet in den Kanal ein weites Messingrohr von 2 cm Durchmesser, an dem die Pumpleitung angesetzt ist. Die beiden Stirnflächen der Kathode sind mit Aluminiumplatten gedeckt. Der Kern ist für die Wasserkühlung eingedreht. Im Kanal wird mit einer Gaede-Diffusionspumpe aus Stahl gepumpt. Um die ganze Saugwirkung auch wirklich auszunützen, führt eine möglichst kurze Rohrleitung von über 3 cm Durchmesser zur Pumpe. Mit dieser Anordnung ergibt sich eine befriedigende Gastrennung von Entladungsraum und Beobachtungsraum. Auch für mehrere Hundertstel Millimeter Hg Wasserstoffdruck im unteren Raum bleibt die Röhre entladungsfrei.

Zur Untersuchung der Verhältnisse im abklingenden Strahl dient als Kathode ein $4^1/_2$ cm langer, wassergekühlter Messingklotz mit 3 mm Bohrung. An der dem Beobachtungsraum zugekehrten Stirnfläche ist eine Aluminiumscheibe von 1 mm Dicke aufgenietet, welche in der Mitte einen feinen Spalt von 3 mm Länge und weniger als 0,1 mm Breite trägt. Im Kanal ist ein Pumpansatz für eine Glasdiffusionspumpe. Am Hochvakuumraum liegt die Stahldiffusionspumpe.

Die Anordnung zur Erzeugung des aufspaltenden elektrischen Feldes ist folgende: Der geerdeten Kathode steht im Abstand von 2 mm als Gegenelektrode eine mit weiten Pumplöchern versehene Aluminiumplatte gegenüber, deren Durchmesser um einige Millimeter kleiner ist als der des umgebenden Glasrohres von $3^1/_2$ cm lichter Weite. Die als Träger dienende Zuführungsstange für die Spannung hat in einem am Ende des Rohres eingekitteten Messingklotz Führung. Der abklingende Strahl wird, um ein von den nachdrängenden Gasresten ungestörtes Leuchten zu beobachten, erst in einigen Millimetern Abstand nach dem Austritt aus dem Kathodenspalt untersucht. Der Feldkondensator ist verschiebbar; die obere geerdete Platte ist für den Eintritt der Strahlen mit einem engen Schlitz versehen und durch drei Quarzstäbchen auf 2 mm Entfernung von der Gegenplatte fixiert.

Im dritten Teile der Arbeit werden diese beiden Anordnungen in einer einzigen vereinigt: Der Strahl tritt zunächst in ein Feld mit Stickstoffdruck von einigen Hundertstel Millimeter Hg und dann später in ein gleich starkes Feld mit Hochvakuum. Die Beobachtung der beiden Felder erfolgt gleichzeitig und zwar senkrecht zu Strahl- und Feldrichtung. Die Anordnung besteht aus zwei Teilen: Der oben beschriebenen langen Kathode und einem gesonderten Spaltträger (vgl. Fig. 1 des Schnittes durch Kathode und Spaltträger). Dieser liegt an Feldspannung und ist über einen Glasring in genau 2 mm Entfernung von der Austrittsstirnfläche der Kathode angesetzt. Seitliche Ansätze am Glasring führen zur Stickstoffzuführung und zum Mac Leod. Der erste Beobachtungsraum, in dem also der Strahl auf seinem Wege durch das elektrische Feld in Stickstoffgas von einigen Hundertstel Millimeter Hg-Druck verläuft, ist durch einen feinen Spalt von

0,1 mm Breite vom zweiten Raum, mit ganz geringem Gasdruck getrennt. Nach dem Austritt aus dem Spalt durchquert der Strahl zunächst ein der Beobachtung nicht zugängliches Feld, dessen Richtung derjenigen der beiden Beob-

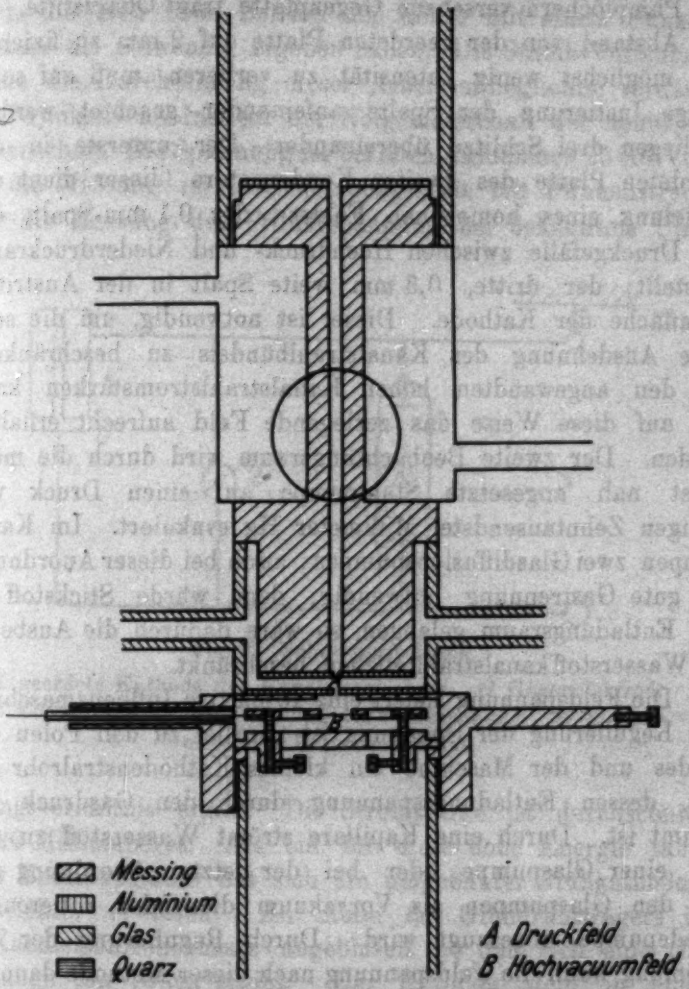


Fig. 1. Schnitt durch Kathode und Spaltträger

achtungsfelder entgegengesetzt ist. Dieses umgekehrte Feld ließe sich nur durch eine sehr komplizierte Anordnung vermeiden. Es kann aber im übrigen angenommen werden, daß wegen des dort herrschenden sehr geringen Druckes keine Anregungs- und Störungsbedingungen existieren. Nach diesem

Weg von 2 mm tritt der Strahl durch den Schlitz einer geerdeten und isolierten Platte in das zweite Beobachtungsfeld ein. Der Erdungsdraht ist durch die Wandung des Spaltträgers in einem isolierenden Quarzröhrchen geführt. Die mit Pumplöchern versehene Gegenplatte trägt Quarzstifte, um den Abstand von der geerdeten Platte auf 2 mm zu fixieren. Um möglichst wenig Intensität zu verlieren, muß auf sorgfältige Justierung der Spalte aufeinander geachtet werden. Es liegen drei Schlitze übereinander: Der unterste in der geerdeten Platte des zweiten Kondensators (dieser dient der Erzielung eines homogenen Feldes); der 0,1 mm-Spalt, der das Druckgefälle zwischen Hochdruck- und Niederdruckraum herstellt; der dritte, 0,3 mm weite Spalt in der Austrittsstirnfläche der Kathode. Dieser ist notwendig, um die seitliche Ausdehnung des Kanalstrahlbündels zu beschränken; bei den angewandten hohen Kanalstrahlstromstärken kann nur auf diese Weise das zerlegende Feld aufrecht erhalten werden. Der zweite Beobachtungsraum wird durch die möglichst nah angesetzte Stahlpumpe auf einen Druck von wenigen Zehntausendstel Millimeter Hg evakuiert. Im Kanal pumpen zwei Glasdiffusionspumpen; auch bei dieser Anordnung ist gute Gastrennung notwendig; denn würde Stickstoff in den Entladungsraum gelangen, so wäre dadurch die Ausbeute an Wasserstoffkanalstrahlteilchen beschränkt.

Die Feldspannung liefert eine 40plattige Influenzmaschine. Zur Regulierung der Spannung ist parallel zu den Polen des Feldes und der Maschine ein kleines Kathodenstralrohr gelegt, dessen Entladungsspannung durch den Gasdruck bestimmt ist. Durch eine Kapillare strömt Wasserstoff zu, der von einer Glaspumpe oder bei der letzten Anordnung von der den Glaspumpen als Vorvakuum dienenden rotierenden Gaedepumpe abgesaugt wird. Durch Regulierung der Zuströmung kann die Feldspannung nach dieser Methode dauernd auf wenige Prozent genau gehalten werden. So beträgt die durchschnittliche Schwankung bei 15000 Volt kaum 100 Volt, was einer nur unmerklichen Linienverbreiterung entspricht. Die Feldspannung wird kontrolliert an einem Braunschen Elektrometer, dessen Meßbereich bei Spannungen über 12000 Volt durch einen vorgelegten Luftkondensator erweitert ist.

Als Spannungsquelle für die Kanalstrahlenröhre wird die Niederspannungs-Stabili-Voltanlage der Siemens- und Halske A.-G. benützt. Durch die Anwendung der Voltanlage sind die Belichtungszeiten auf einen Bruchteil der Zeiten verkürzt, die sich beim Betrieb der Röhre mit einem Funkeninduktor als notwendig ergeben haben. Die Stabili-Voltanlage, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, verdankt das Physikalische Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Die Spannung ist bei allen Aufnahmen 25 000 Volt, wie die Messung im Hochspannungskreis mit Funkenstrecke oder die Messung der Primärspannung bei bekanntem Über-

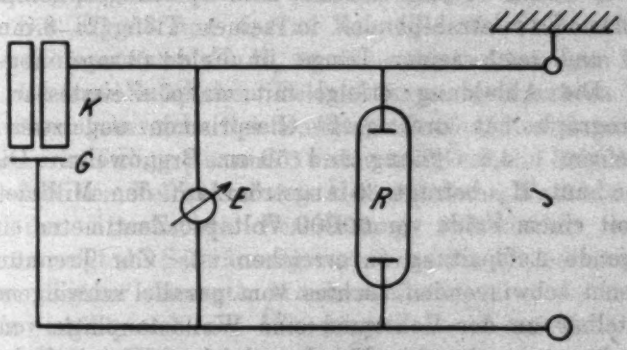


Fig. 2. Schaltungsschema

K geerdete Kathode des Kanalstrahlrohres. *G* Gegenelektrode *R* Entladungsrohr zur Regelung der Feldspannung. *E* Elektrometer. *J* Influenzmaschine

setzungsverhältnis ergibt. Die Stromstärke ist durchschnittlich 20 Milliampères. Als ein für diese hohe Energie taugliches Entladungsrohr hat sich ein umgebauter Glühkathodengleichrichter erwiesen. An Stelle des Glühdrahtträgers ist ein Kanalstrahlrohransatz angeblasen, so daß sich eine Gesamtlänge von 70 cm ergibt. Der Kathode steht in einer Entfernung von 40 cm inmitten einer Ausbauchung der Glaswand eine als Anode dienende Tantalblechscheibe gegenüber. Diese schirmt die Kathodenstrahlen ab. Würden sie die Wände der Röhre ungehindert treffen, so wäre das Glas in wenigen Sekunden so stark erwärmt, daß es dem Druck nicht mehr standhielte. Die Blechscheibe kann bei hohen

Stromstärken schadlos zum Glühen kommen. — Wegen der beiden großen Kondensatoren der Voltanlage von je 75000 cm, welche zum Ausgleich der pulsierenden Gleichspannung dienen, erfolgen beim Freiwerden von Verunreinigungen der Kathode und Anode sehr starke momentane Stromstöße. Sie werden vermieden, wenn die Röhre 1—2 Stunden lang durch allmählich anwachsende starke Ströme gereinigt wird. — Bei 25000 Volt ist die Röntgenstrahlemission durch die auf das Tantalblech auffallenden Kathodenstrahlen immerhin so beträchtlich, daß auf sorgfältige Abdeckung der Photoplatte durch Bleischirme geachtet werden muß.

Der Strahl verläuft parallel zum Spektrographenspalt, so daß das Kanalstrahlbündel in seiner Tiefe (2—3 mm) anvisiert und nach seiner Länge im Felde (2 mm) abgebildet wird. Die Abbildung erfolgt mit einem Zeisstessar. Der Spektrograph hat drei große Glasprismen und zwei Zeisstessare von 1:4,8 Öffnung und 50 cm Brennweite. Die Dispersion um H_ρ beträgt 35 Ångström auf den Millimeter, so daß mit einem Felde von 60000 Volt pro Zentimeter eine befriedigende Aufspaltung zu erreichen ist. Zur Trennung des senkrecht schwingenden Lichtes vom parallel schwingenden ist unmittelbar an der Rohrwand eine Wollastonplatte von 1 cm Kantenlänge angebracht. Bei der gleichzeitigen Aufnahme der beiden Felder, des Druckfeldes und des Hochvakuumfeldes, muß der Strahlengang des aus dem oberen Felde kommenden Lichtes parallel nach unten verschoben werden. Dies gelingt am einfachsten durch eine entsprechend geneigte Planglasplatte. Wegen der kleinen Ausdehnung der Wollastonplatte ist eine Zerlegung dieses Lichtes nach seinen Schwingungsebenen nicht möglich. Verwendet werden Hauff-Ultrarapidplatten. Die Belichtungszeiten variieren von einer halben Stunde bei Druckaufnahmen bis 10 Stunden bei Abklingungsaufnahmen. Die Schwärzungskurven der Spektrogramme sind teils mit dem selbstregistrierenden Photometer (nach P. P. Koch) aufgenommen, teils mit dem Mikrophotometer nach Hartmann ausgemessen. Auf eine Auswertung nach Intensitäten wurde verzichtet; es wird der Schwärzungsverlauf zweier Platten aufeinander bezogen, deren Schwärzung nahezu im gleichen Bereich liegt.

8. Die Ergebnisse

Die Untersuchungen am Starkeffekt ergaben für ruhendes Wasserstoffleuchten einen mit der Feldrichtung umkehrbaren Intensitätsunterschied der langwelligen und kurzwelligen p- und s-Zerlegungskomponenten.

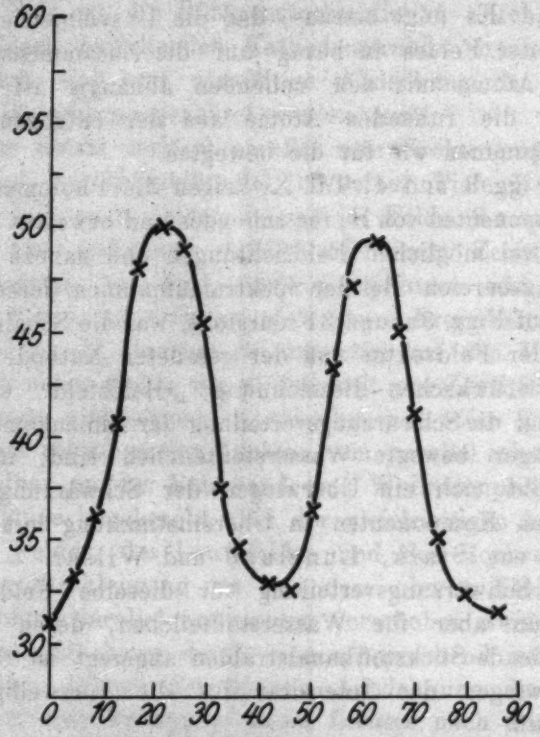
Für die von bewegten Atomen ausgesandten Spektrallinien ergab sich dasselbe Ergebnis mit umgekehrter Unsymmetrie. Es folgt hieraus, daß die Unsymmetrie von der Richtung des Feldes in bezug auf die Zusammenstöße der bewegten Atome mit den ruhenden abhängig ist, da die Stöße für die ruhenden Atome aus der entgegengesetzten Richtung kommen wie für die bewegten.

Die Figg. 3 und 4, Taf. X, zeigen die Photometerkurven der *p*-Komponenten von H_β für ruhendes und bewegtes Leuchten bei den zwei möglichen Feldrichtungen und nahezu gleichem Schwärzungsbereich. Bei den Spektralaufnahmen, deren Schwärzungsverlauf Fig. 3a und 3b darstellt, war die Schaltung derart, daß der Feldvektor von der geerdeten Kathode wegwies, was der Starkschen Bezeichnung „Gleichfeld" entspricht. Fig. 3a zeigt die Schwärzungsverteilung der Linienkomponenten, deren Träger bewegte Wasserstoffteilchen sind; in diesem Falle ergibt sich ein Überwiegen der Schwärzung für die langwelligen Komponenten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Stark, Lunelund und Wilsar. — Fig. 3b gibt die Schwärzungsverteilung für dieselbe Feldschaltung wieder, nun aber für Wasserstoffteilchen, deren Emission durch stoßende Stickstoffkanalstrahlen angeregt ist: hier tritt ein Überwiegen der Intensität für die kurzwellige Komponente auf.

Figg. 4a und 4b sind die Photometerkurven für die der vorigen entgegengesetzte Feldschaltung — bei Stark „Gegenfeldschaltung". Fig. 4a weist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der obengenannten Forscher für das bewegte Leuchten eine intensivere kurzwellige Komponente auf. Fig. 4b ist die Schwärzungsverteilung für das ruhende Leuchten; hier erscheint nun die langwellige Komponente intensiver.

Die Zusammenfassung dieser Ergebnisse führt zu der folgenden Feststellung: Wenn wir die Richtung des elektrischen Feldes festhalten — sei es Gleichfeld oder Gegen-

feld — und bei der Intensitätsvergleichung der Komponenten vom bewegten zum ruhenden Leuchten übergehen, dann kehrt sich die Dissymmetrie um. Fassen wir die Bewegung der anregenden Stickstoffteilchen gegen die ruhenden Wasserstoffteilchen als Relativbewegung der Wasserstoffteilchen gegen die Stickstoffteilchen auf, dann zeigen die Beobachtungen,



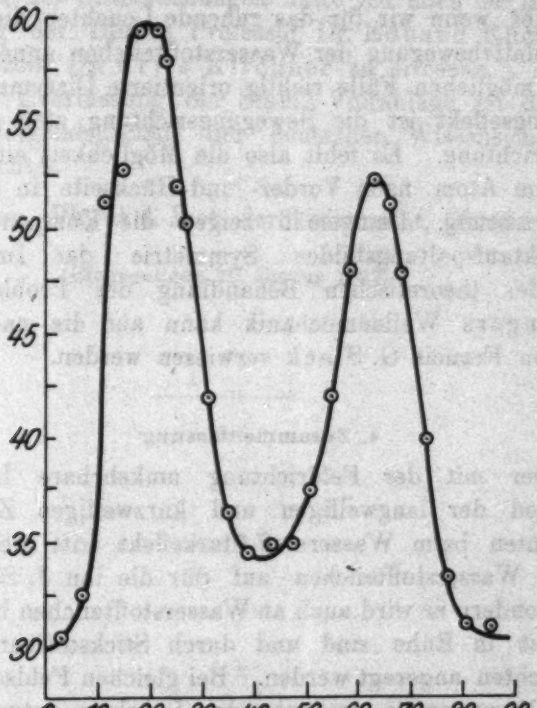
× Schwärzung für Starkeffekt im Hochvakuum.
Röhrenspannung 25000 V. Feld 60000 V/cm
Kurve 1

daß die Dissymmetrie dieselbe ist, sowohl wenn ruhende, wie wenn bewegte Wasserstoffteilchen beobachtet werden.

Die Linienkomponenten des Starkeffekts am abklingenden bewegten Leuchten zeigen bei beiden Feldschaltungen keine merkbare Dissymetrie.

Die Kurve 1 gibt das Ergebnis einer fünffachen Meßreihe am Hartmannschen Mikrophotometer für eine Spektral-

aufnahme des abklingenden Strahles an. Kurve 2 zeigt den Schwärzungsverlauf einer Aufnahme des Strahles in Stickstoffdruck bei gleicher Röhren- und Feldspannung wie bei Kurve 1. Der Schwärzungsbereich entspricht dem der Kurve 1. Die Streuung der Meßwerte beträgt maximal 0,5 Ordinatenteile, so daß es also möglich gewesen wäre, noch den 14. Teil der



⊙ Schwärzung für Starkeffekt im Druck
Röhrenspannung 25000 V. Feld 60000 V/cm
Kurve 2

in Kurve 2 angegebenen Schwärzungsdifferenz festzustellen. — *Die gleichzeitig auf eine Platte gebrachten Spektralaufnahmen des Strahles auf seinem Verlauf im ersten Felde mit Stickstoffdruck und im zweiten Felde vor Beendigung der Abklingung im Hochvakuum zeigen merkbare Intensitätsdissymmetrie für das Leuchten im Stickstoffdruck und symmetrische Intensitäten nach einem Weg von wenigen Millimetern im Hochvakuum.*

Das Fehlen der Dissymmetrie im Abklingleuchten und ihre Abhängigkeit von der Stoßrichtung läßt vermuten, daß die Quelle der Dissymmetrie in Einwirkungen fremder Atome auf den Leuchtprozeß zu suchen ist. Auffallend und schwer erklärbar ist das Aufhören der Dissymmetrie, sobald die Strahlen in ein hohes Vakuum gelangen.

Die Theorie[1]) im Anschluß an das Bohrsche Atommodell gibt, wenn wir für das ruhende Leuchten die oben erklärte Relativbewegung der Wasserstoffteilchen annehmen, für alle vier möglichen Fälle richtig orientierte Dissymmetrien. — Beim Längseffekt ist die Bewegungsrichtung stets senkrecht zur Feldrichtung. Es fehlt also die Möglichkeit einer Orientierung im Atom nach Vorder- und Rückseite in bezug auf die Feldrichtung. Demgemäß zeigen die Komponenten des Längseffektaufspaltungsbildes Symmetrie der Intensitäten. Wegen der theoretischen Behandlung des Problems nach Schrödingers Wellenmechanik kann auf die nachfolgende Arbeit von Francis G. Slack verwiesen werden.

4. Zusammenfassung

1. Der mit der Feldrichtung umkehrbare Intensitätsunterschied der langwelligen und kurzwelligen Zerlegungskomponenten beim Wasserstoff-Starkeffekt tritt nicht nur an bewegten Wasserstoffteilchen auf (für die ihn J. Stark feststellte), sondern er wird auch an Wasserstoffteilchen beobachtet, die selbst in Ruhe sind und durch Stickstoffkanalstrahlen zum Leuchten angeregt werden. Bei gleichen Feldschaltungen ist die Dissymmetrie am ruhenden Leuchten entgegengesetzt der am bewegten Leuchten. Die Deutung dieser Erscheinungen fordert eine Orientierung im Atom nach Vorder- und Rückseite im Sinne des Feldvektors.

2. Der abklingende Wasserstoffstrahl zeigt ein intensitätssymmetrisches Aufspaltungsbild im elektrischen Feld. Auch wenn der Strahl beim Durchqueren eines Feldes in Stickstoffgas ein dissymmetrisches Zerlegungsbild gegeben hat,

---

1) Sommerfeld, Jahrbuch für Rad. und Elektr. 17. S. 426. 1921; Rubinowicz, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 331. 1921.

liefert er beim weiteren Verlauf im Hochvakuum gleich intensive Komponenten der Aufspaltung.

Für die Anregung zu der vorgelegten Arbeit und für stetiges förderndes Interesse an ihrem Fortgang spreche ich Hrn. Geheimen Rat Professor Dr. Wilhelm Wien meinen tiefen Dank aus.

Während der Untersuchungen hatte ich mich der dauernden Beratung der Herren Professor Dr. Eduard Rüchardt und Privatdozent Dr. Fritz Kirchner zu erfreuen.

Für die Überlassung der Stabili-Voltanlage ist das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet.

München, Physikal. Inst. der Universität, Oktober 1926.

(Eingegangen 20. Januar 1927)

6. *Die Intensitätsdissymmetrie beim Wasserstoff-Starkeffekt;*
von Francis G. Slack[1])

(Eine Erklärung auf Grund von Schrödingers Wellenmechanik)

Untersuchungen von Stark[2]), Wilsar[3]) und Lunelund[4]) haben gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen ein Intensitätsunterschied zwischen den lang- und kurzwelligen Komponenten der Wasserstoff-Balmerlinien im elektrischen Feld existiert. Genauer gesagt: wenn die Feldrichtung mit der Bewegungsrichtung der Wasserstoffatome zusammenfällt, so ist die langwellige Komponente stärker und bei umgekehrter Feldrichtung wird die kurzwellige Komponente intensiver. Bohr[5]) bemerkte nun und Sommerfeld[6]) führte rechnerisch aus, daß im ersten Fall die Elektronenbahnen, die zur langwelligen Komponente Anlaß geben, mehr hinter dem Kern verlaufen (vor und hinter dem Kern im Sinne des elektrischen Feldes gerechnet), während sie im zweiten Fall mehr vor dem Kern liegen. Wenn die strahlenden Atome durch das verdünnte Gas in der Röhre hindurchwandern, so werden die Bahnen, die hinter dem Kenr liegen, mehr vor der Einwirkung der Gaspartikeln geschützt, so daß ihre Zahl größer ist als die der Bahnen an der Front des Atoms. So resultiert im ganzen mehr Strahlung für die Komponenten, welche zu Übergängen zwischen geschützten Bahnen gehören, also im ersten Fall für die längere und im zweiten für die kürzere.

Eine neue sehr schöne Experimentaluntersuchung von Wierl[7]) hat gezeigt, daß für Kanalstrahlen, die in ein sehr

1) William Bayard Cutting Fellow of Columbia University.
2) J. Stark, Berliner Berichte 20. 1913,
3) H. Wilsar, Göttinger Nachrichten 1914.
4) H. Lunelund, Ann. d. Phys. 45. S. 517. 1914.
5) N. Bohr, Phil. Mag. 30. S. 405. 1915.
6) A. Sommerfeld, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 17. S. 426. 1920.
7) R. Wierl, Ann. d. Phys. 82. S. 563. 1927.

hohes Vakuum eintreten, wo sie keine fremden Gasteilchen antreffen, die erwähnte Dissymmetrie nicht existiert (die Feldrichtung verläuft parallel zur Strahlrichtung), daß zweitens die leuchtenden Wasserstoffatome, wenn sie in eine Atmosphäre von Stickstoff kommen, eine Dissymmetrie zeigen — in Übereinstimmung mit der obigen Überlegung — und daß drittens ruhende leuchtende Wasserstoffatome, die durch einen Strom von Stickstoffkanalstrahlen angeregt werden, die Dissymmetrie ebenfalls aufweisen und zwar ist in diesem Fall die langwellige Komponente intensiver, wenn die Richtung der bewegten Stickstoffteilchen der Feldrichtung entgegengesetzt verläuft. Diese Ergebnisse stehen ebenfalls in vollkommener Übereinstimmung mit der Erklärung nach der Bohrschen Theorie, denn wir haben jetzt nicht die Bewegung, sondern die Stoßrichtung gegen die strahlenden Wasserstoffatome zu betrachten und man sieht leicht, daß die Bahnen, die zur stärkeren Komponente Anlaß geben, immer auf der geschützten Seite des Kerns liegen.

In dieser Arbeit wollen wir zeigen, daß die Erscheinungen durch Schrödingers Wellenmechanik ähnlich erklärt werden können. In diesem Falle haben wir zu zeigen, daß für die intensivere Komponente der größere Teil der Totalladung des Atoms (außerhalb des Kerns) immer so liegt, daß er vom Kern gegen die Störung durch stoßende Gasteilchen geschützt ist. Schrödingers[1]) Wellengleichung für den Starkeffekt des Wasserstoffatoms lautet

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r} - eFz\right)\psi = 0.$$

Wenn man hier parabolische Koordinaten λ_1, λ_2, φ einführt, wo

$$x = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}\cos\varphi, \qquad y = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}\sin\varphi, \qquad z = \tfrac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)$$

(das Feld hat die Richtung der positiven Z, also die Richtung der Achse der λ_2-Parabeln), so erhält man als nicht normierte Eigenfunktionen:

$$(1)\quad \psi_{m\,k_1 k_2} = \lambda_1^{\frac{m}{2}} \lambda_2^{\frac{m}{2}} e^{-\frac{(\lambda_1+\lambda_2)}{2n a_0}} L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right) L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right) e^{\pm i m \varphi}$$

wo

$$(2)\quad n = k_1 + k_2 + m + 1$$

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 80. S. 437. 1926.

die Hauptquantenzahl, k_1 und k_2 parabolische Quantenzahlen und $(m+1)$ die äquatoriale Quantenzahl sind. L^m_{m+k} bedeutet die m-te Ableitung des $(m+k)$-ten Laguerreschen Polynoms.

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \tag{3}$$

den Radius der ersten Wasserstoffbahn. Das elektrische Feld wird als klein angesehen. Die Ladungsdichte soll nach Schrödinger in folgender Weise als Funktion der oben genannten Quantenzahlen und Koordinaten gegeben sein. $\varrho = \psi\bar{\psi}$, wo $\bar{\psi}$ der konjugierte Wert von ψ ist.[1])

D. h.

$$\varrho = \lambda_1^m \lambda_2^m e^{-\frac{(\lambda_1+\lambda_2)}{n a_0}} \left[L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right)\right]^2 \cdot \left[L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right)\right]^2. \tag{4}$$

Aus diesem Ausdruck kann die Ladungsdichte für jeden Atomzustand der durch die Quantenzahlen k_1, k_2 und $(m+1)$ charakterisiert ist, in jedem Punkt λ_1, λ_2, φ bestimmt werden. Zur Normierung führen wir in (1) einen Faktor C ein, so daß

$$\iiint C\varrho\, dv = 1, \quad \text{wo } dv = \tfrac{1}{4}(\lambda_1+\lambda_2)\, d\lambda_1\, d\lambda_2\, d\varphi. \tag{5}$$

Wir bekommen so folgende Gleichung, die schon von Schrödinger[2]) und in etwas verschiedener Form von Waller[3]) angegeben wurde:

$$\left\{\begin{aligned} 1 = {} & \frac{C}{4}\int_0^\infty \lambda_1^{m+1} e^{-\frac{\lambda_1}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_1 \cdot \\ & \int_0^\infty \lambda_2^m e^{-\frac{\lambda_2}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_2 \int_0^{2\pi} d\varphi \\ & + \frac{C}{4}\int_0^\infty \lambda_1^m e^{-\frac{\lambda_1}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_1 \cdot \\ & \int_0^\infty \lambda_2^{m+1} e^{-\frac{\lambda_2}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_2 \int_0^{2\pi} d\varphi, \end{aligned}\right. \tag{5'}$$

1) Wir wollen es durchaus offen lassen, ob man ϱ als Ladungsdichte „des Elektrons" oder als Aufenthaltswahrscheinlichkeit desselben auffassen soll. Für die folgenden Überlegungen ist es ganz gleichgültig, welche von den zwei Auslegungen wir annehmen wollen.

2) E. Schrödinger, a. a. O.

3) Ivar Waller, Zeitschr. f. Phys. 80. S. 635. 1926.

also:

$$(6)\quad C = \frac{k_1!\,k_2!}{\pi\,(n\,a_0)^{2m+3}\,[(m+k_1)!]^3\,[(m+k_2)!]^3\,(m+k_1+k_2+1)}$$

Wir multiplizieren den so normierten Ausdruck für ϱ mit der Gesamtladung, und erhalten die Dichte. Wenn wir diesen Ausdruck für die Ladungsdichte mit der z-Koordinate multiplizieren und über den ganzen Raum integrieren, bekommen wir den Mittelwert der z-Koordinate der Gesamtladung. Wir nennen ihn $\bar{z}$ und haben (C behalten wir der Einfachheit halber bei)

$$(7)\quad \bar{z} = \iiint C\,\varrho\,z\,dv = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{2\pi} C\varrho\cdot\tfrac{1}{2}(\lambda_1-\lambda_2)\cdot\tfrac{1}{4}(\lambda_1+\lambda_2)\,d\lambda_1\,d\lambda_2\,d\varphi\,.$$

Es ergibt sich ähnlich wie oben:

$$(7')\quad \left\{\begin{aligned}\bar{z} = {}& \frac{C}{8}\int_0^\infty \lambda_1^{\,m+2} e^{-\frac{\lambda_1}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_1\cdot \\ & \int_0^\infty \lambda_2^{\,m} e^{-\frac{\lambda_2}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_2 \int_0^{2\pi} d\varphi \\ & - \frac{C}{8}\int_0^\infty \lambda_1^{\,m} e^{-\frac{\lambda_1}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_1\cdot \\ & \int_0^\infty \lambda_2^{\,m+2} e^{-\frac{\lambda_2}{n a_0}}\left[L^m_{m+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{n a_0}\right)\right]^2 d\lambda_2 \int_0^{2\pi} d\varphi \\ = {}& \frac{3\pi\,C(n a_0)^{2m+4}[(m+k_1)!]^3[(m+k_2)!]^3}{2\,k_1!\,k_2!}\,(k_1^2+m k_1+k_1-k_2^2-m k_2-k_2)\end{aligned}\right.$$

Das gibt als Endresultat, wenn wir für C seinen Wert einsetzen:

$$(8)\quad \bar{z} = \tfrac{3}{2}(n\,a_0)(k_1-k_2).$$

Daraus ist es offensichtlich klar, daß für Fälle, wo die Anfangsbahn ein $k_1 > k_2$ besitzt, die mittlere z-Koordinate der Ladung ($\bar{z}$) positiv wird und daß der größere Teil der Ladung auf der Frontseite des Atoms liegt. Wenn $k_1 = k_2$, wird die Ladungsverteilung symmetrisch. Für $k_1 < k_2$, also für einen Ausgangszustand, der zur langwelligen Komponente Anlaß gibt, liegt die Ladung zum größten Teil hinter dem Kern. Dieses

Ergebnis stimmt mit den experimentellen Tatsachen und auch mit der vorigen Erklärung durch die Bohrsche Theorie sehr gut überein.

In der Bohrschen Theorie wird die Energie beim Starkeffekt 1. Ordnung durch das Produkt der z-Koordinate des Elektrons in Fe gegeben. Ähnlich haben wir hier, wenn wir an Stelle von z die mittlere Koordinate $\bar{z}$ benützen:

$$E = eF\bar{z} = \tfrac{3}{2} eF(n a_0)(k_1 - k_2) \tag{9}$$

und deshalb aus (3), wo $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ ist

$$E = \frac{3}{8} \frac{Fh^2 n}{\pi^2 m e}(k_1 - k_2). \tag{9'}$$

(Wenn man diese Gleichung zugrunde legt, so kann man die Erklärung der Unsymmetrie direkt aus ihr ablesen.)

Um die Ladungsverteilung anschaulich zu machen, zeigen wir in Fig. 1 und 2 die Ladungsverteilung für den Anfangs- und Endzustand einer der intensiveren Parallelkomponenten von H_β (kurzwellige Komponente) nämlich für den Übergang $202 \rightarrow 002$. Wir wählen diese Linie, weil sie von Wierl[1]) beobachtet worden ist. Die relativen Ladungsdichten zahlreicher Punkte wurden aus (4) berechnet; dabei haben die Quantenzahlen die Werte $k_1 = 2$, $k_2 = 0$, $m = 1$, $n = 4$ und $k_1 = k_2 = 0$, $m = 1$, $n = 2$.

Dies gibt die Beziehungen:

$$\rho_{202} = C\lambda_1\lambda_2 e^{-\frac{(\lambda_1+\lambda_2)}{4a_0}} \left[9\left(\frac{\lambda_1}{4a_0}\right)^4 - 108\left(\frac{\lambda_1}{4a_0}\right)^3 + 432\left(\frac{\lambda_1}{4a_0}\right)^2 - 648\left(\frac{\lambda_1}{4a_0}\right) + 324\right]. \tag{10}$$

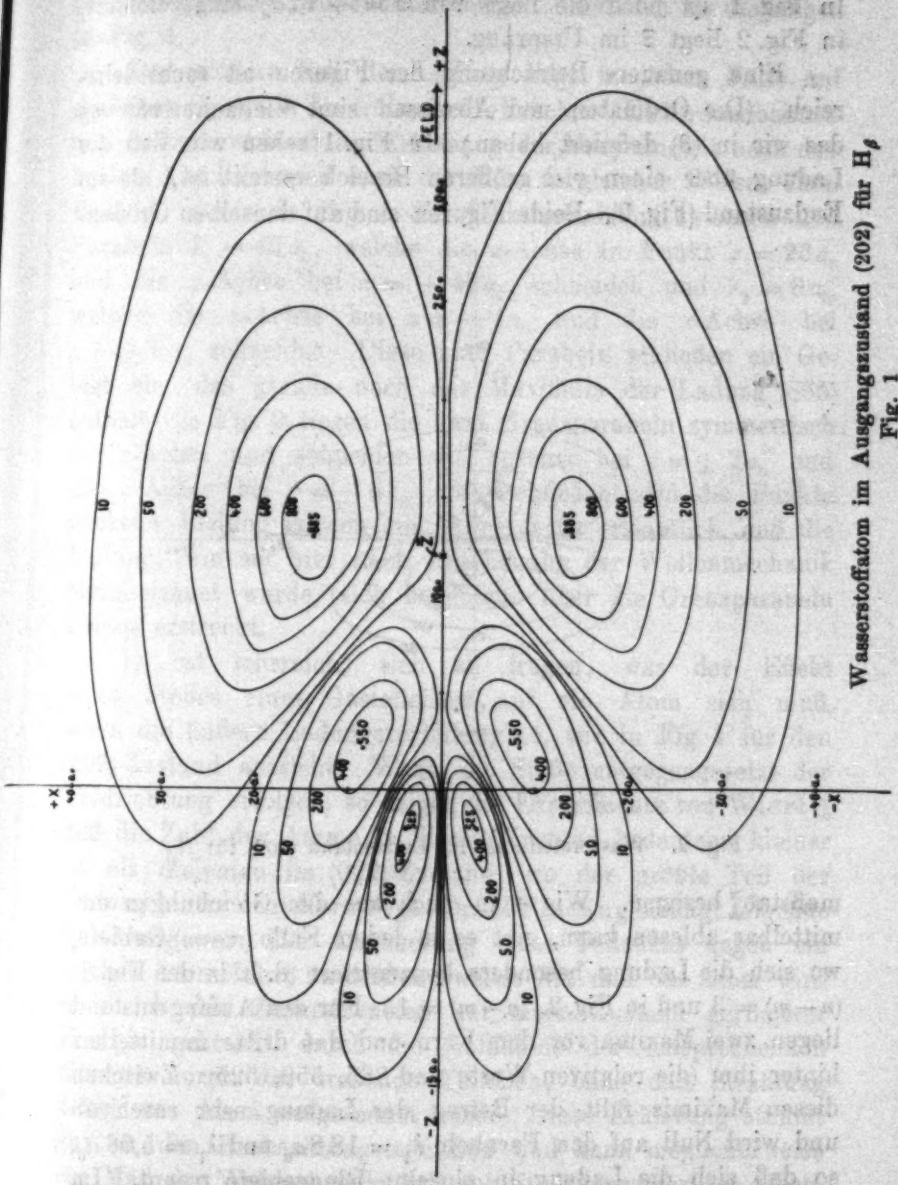
$$\rho_{002} = C'\lambda_1\lambda_2 e^{-\frac{(\lambda_1+\lambda_2)}{2a_0}}. \tag{11}$$

Wir setzen $C = 1$ und müssen deshalb $C' = 6910$ annehmen, um vergleichbare Werte von ρ zu erhalten.

In der Zeichnung ist jede Dichte mit πx multipliziert, so daß wir also die Hälfte der totalen Ladung in einem Elementarring um die z-Achse aufgetragen haben. Diese Zahlen sind auf jeder Seite der z-Achse in der xz-Ebene eingezeichnet und stellen zusammen die Gesamtladung in dem

1) R. Wierl, a. a. O.

Elementarring um z dar. Da φ in dem Ausdruck für ϱ nicht vorkommt, ist die Ladungsverteilung symmetrisch zur z-Achse.



Wasserstoffatom im Ausgangszustand (202) für H_ϱ
Fig. 1

Der Kern liegt im Ursprung. Die Linien in der Zeichnung verbinden Punkte gleicher Ladung und schließen solche zu-

nehmender Ladung ein. Die Relativbeträge der Ladung auf jeder dieser „Höhenlinien" sind durch Zahlwerte angegeben. In Fig. 1 ist noch die Lage von $\bar{r} = +12a_0$ eingezeichnet, in Fig. 2 liegt $\bar{r}$ im Ursprung.

Eine genauere Betrachtung der Figuren ist recht lehrreich. (Die Ordinaten und Abszissen sind Vielfache von a_0, das wir in (3) definiert haben.) In Fig. 1 sehen wir, daß die Ladung über einen viel größeren Bereich verteilt ist, als im Endzustand (Fig. 2). Beide Figuren sind auf denselben Größen-

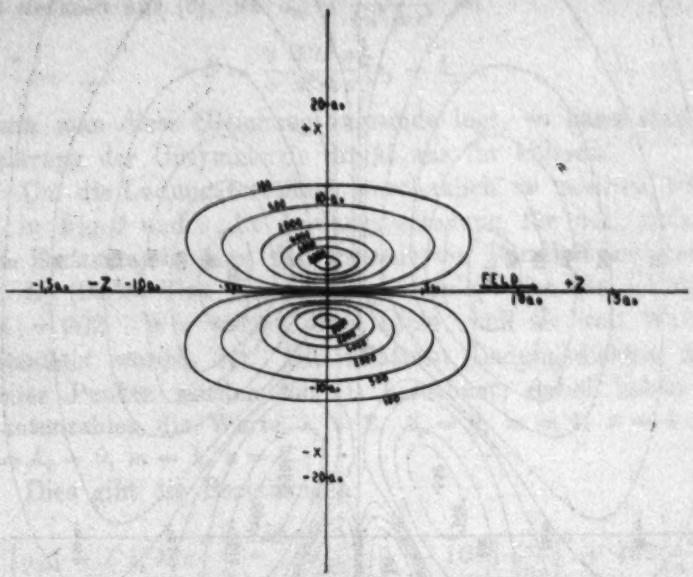


Fig. 2. Wasserstoffatom im Endzustand (002) für H_β

maßstab bezogen. Wie man auch aus den Gleichungen unmittelbar ablesen kann, gibt es in jedem Falle $(n-m)$-Gebiete, wo sich die Ladung besonders konzentriert (d. h. in der Fig. 1. $(n-m) = 3$ und in Fig. 2. $(n-m) = 1$.) Für den Anfangszustand liegen zwei Maxima vor dem Kern und das dritte unmittelbar hinter ihm (die relativen Werte sind 885, 550, 525). Zwischen diesen Maximis fällt der Betrag der Ladung sehr rasch ab und wird Null auf den Parabeln $\lambda_1 = 18{,}8a_0$ und $\lambda_1 = 5{,}06\,a_0$, so daß sich die Ladung in einzelne Ringgebiete trennt. Im Endzustand enthält das Ringgebiet maximaler Ladung, das sich hier dicht um den Kern zieht, ungefähr zehnmal soviel

Ladung wie das Maximum des Anfangszustandes. Wir wollen noch darauf aufmerksam machen, daß die Linien in Fig. 2 zehnmal größere „Höhenunterschiede" darstellen als diejenigen in Fig. 1.

Der größere Teil der Ladung liegt in jedem Falle auf derselben Seite wie die früheren Bohrschen[1]) Elektronenbahnen und deshalb verläuft die Erklärung der Unsymmetrie nach den beiden Anschauungen auch durchaus in gleicher Weise. Zum Beispiel würde in Fig. 1 die Elektronenbahn zwischen den Parabeln $\lambda_1 = 46 a_0$, welche die x-Achse in Punkt $x = 28 a_0$ und die z-Achse bei $z = \pm 46 a_0$ schneidet und $\lambda_2 = 8 a_0$, welche die z-Achse bei $z = -4 a_0$ und die x-Achse bei $x = \pm 8 a_0$ schneidet. Diese zwei Parabeln schließen ein Gebiet ein, das gerade noch das Maximum der Ladung (885) enthält. In Fig. 2 liegen die zwei Grenzparabeln symmetrisch zur x-Achse und schneiden die z-Achse bei $z = \pm 2 a_0$ und die x-Achse bei $x = \pm 4 a_0$. Sie schließen also die Punkte höchster Ladung in sich ein. Aber es ist ersichtlich, daß die Ladung, wie sie hier nach Anschauung der Wellenmechanik eingezeichnet wurde, sich bedeutend über die Grenzparabeln hinaus erstreckt.

Es ist lehrreich, sich zu fragen, was der Effekt eines Stoßes eines Gasteilchens auf ein Atom sein muß, wenn die äußere Ladungsverteilung so, wie in Fig. 1 für den (202)-Zustand aussieht. Wenn die Stöße entgegengesetzt der Feldrichtung erfolgen, so zeigen die Experimente von Wierl[2]), daß die Zahl der Atome in diesem Zustand bedeutend kleiner ist als diejenige im (022)-Zustand, wo der größte Teil der Ladung hinter dem Kern liegt. Dr. L. Pauling schlägt folgende Erklärung vor: Die Annäherung eines Teilchens gegen ein solches Atom führt zu Stößen zweiter Art und das Atom wird so durch den Zusammenstoß auf einen Zustand geringerer Energie gebracht durch die Aufnahme der entsprechenden Energie durch das stoßende Teilchen, ohne daß Strahlung dabei vom Atom ausgesendet würde. Diese Erklärung stimmt gut zu den Beobachtungstatsachen und kann möglicherweise ein Maß der Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art geben.

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. S. 363.
2) R. Wierl, a. a. O.

Wie man aus der allgemeinen Gleichung (8) sehen kann, ist die Erklärung für den Fall der senkrechten Komponenten ebensogut möglich. Wenn die Feldrichtung einen rechten Winkel mit der Bewegungsrichtung bildet, so kann eine Unsymmetrie weder theoretisch erwartet werden, noch ist sie auch experimentell festgestellt worden, da die Ladungsverteilung für die langwelligen und kurzwelligen Komponenten symmetrisch zur Stoßrichtung ausfällt.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Geheimrat Sommerfeld meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein gütiges Interesse an derselben sagen. Desgleichen bin ich Hrn. Dr. Bechert für manchen Rat zu Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 24. Dezember 1926)

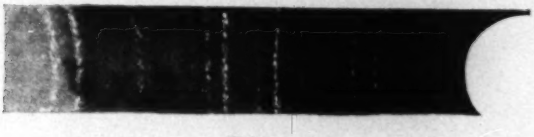


Bild 1

Cu–Pd. 19,0 At.-Proz. Pd. Cu-Strahlung. Kubisch-flächenzentriert mit Überstruktur

Bild 2a

Bild 2b. Präzisionsaufnahme.

Cu–Pt. 50 At.-Proz. Fe-Strahlung. Trigonales Gitter mit Überstruktur

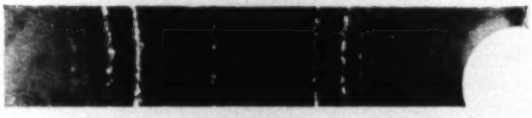


Bild 3

Cu–Pt. 60,9 At.-Proz. Pt. Fe-Strahlung. Kubisch-flächenzentriert mit Überstruktur

Bild 4

Cu–Pt. 16,7 At.-Proz. Pt. Fe-Strahlung. Kubisch-flächenzentriert mit Überstruktur

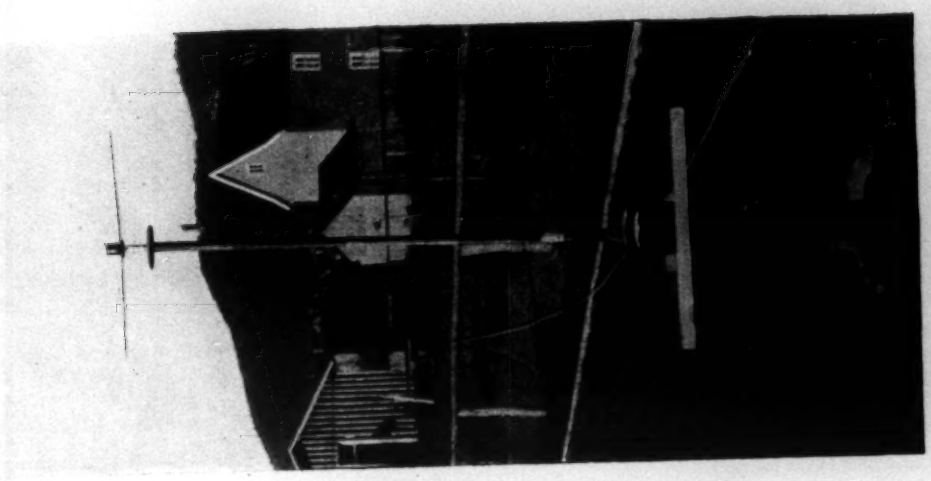


Fig. 5

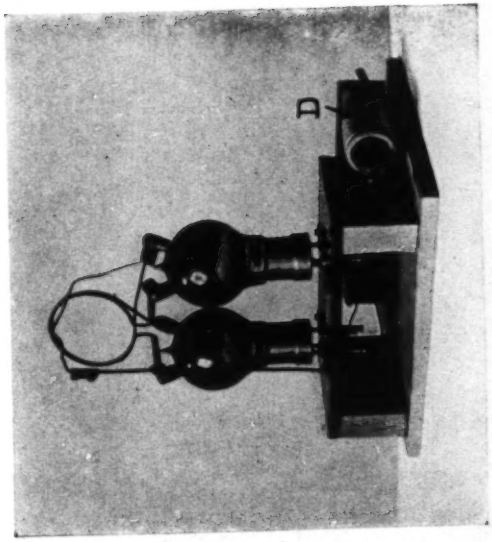


Fig. 3

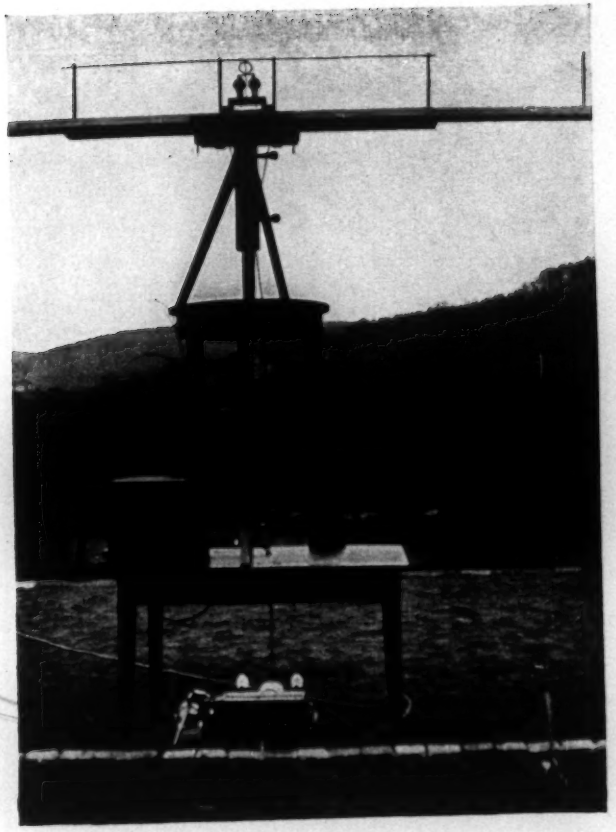


Fig. 10

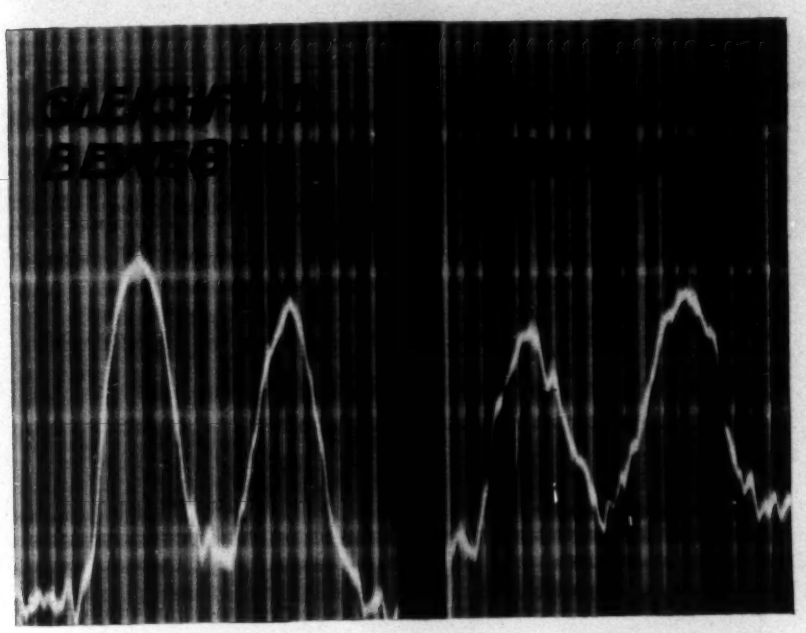


Fig. 3a Fig. 3b

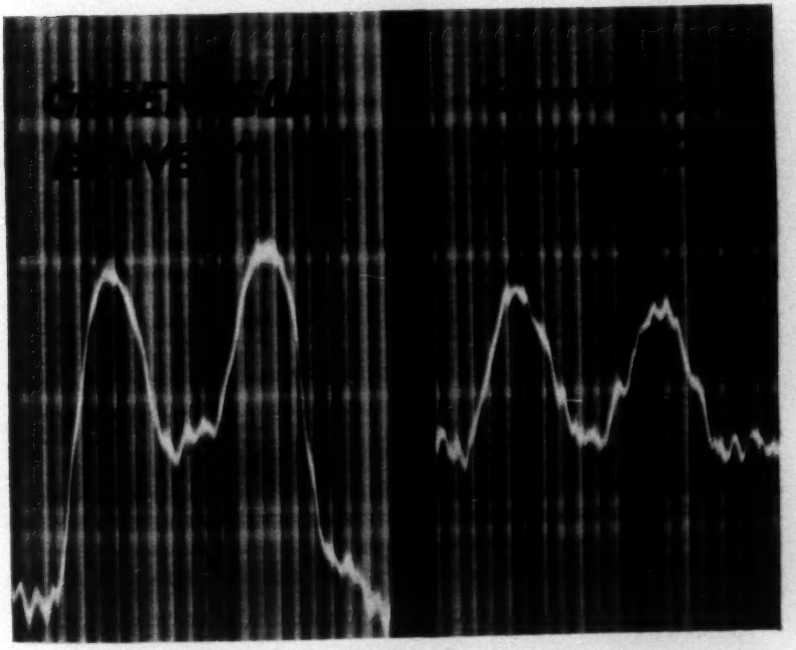


Fig. 4a Fig. 4b

R. Wierl

1927 № 5

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Über die Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlen;*

von H. Kallmann und H. Mark

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie)

Bei der Berechnung der Intensitäten der an Kristallen interferenzmäßig gestreuten Röntgenstrahlen geht man im allgemeinen von der Laueschen[1]) bzw. Ewald-Darwinschen Theorie[2]) der Kristallinterferenzen aus und ergänzt die Intensitätsangaben dieser Theorien durch mehrere Faktoren. Der eine (Debyefaktor[3]) trägt der Tatsache Rechnung, daß in den meisten Fällen die Beugungszentren infolge der Wärmebewegung nicht dauernd die von der kristallographischen Strukturtheorie angenommenen Lagen innehalten und daher stets gewisse Phasenfehler auftreten, welche die Intensität beeinflussen. Ferner ist häufig ein Faktor nötig, der in rein geometrischer Weise die Absorptionsverhältnisse der Strahlung im Präparat berücksichtigt. Erfahrungsgemäß gelingt es aber nicht mit Hilfe dieser Ergänzungen in Übereinstimmung mit dem Experiment zu kommen, so daß man genötigt ist, noch andere Einflüsse ins Auge zu fassen. Als solche kommen zunächst in Betracht der Anteil an „comptonmäßig" gestreuter Strahlung und die Möglichkeit eines Zusammenwirkens der einzelnen Elektronen eines Atoms, die zur Folge hätte, daß die „Form" und Größe des Atoms sich bei den Intensitäten bemerkbar macht. Diesen beiden Einflüssen wendet sich heute das Hauptinteresse zu.[4]) Allen Rechnungen hierüber liegt eine Annahme über die Abhängigkeit des elektrischen Momentes $\mathfrak{p}$ der Atomelektronen von der einfallenden Welle $\mathfrak{E}_0$ zugrunde,

1) Z. B. M. v. Laue, Enzyklopädieartikel „Wellenoptik".

2) C. J. Darwin, Phil. Mag. 27. S. 315, 675. 1914; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 54. S. 519. 1917.

3) P. Debye, Ann. d. Phys. 49. S. 1. 1914.

4) Vgl. L. Bragg u. C. G. Darwin, Phil. Mag. (7) 1. S. 897. 1926.

und zwar setzt man für diese Abhängigkeit gemäß der klassischen Theorie gewöhnlich folgenden Ausdruck an:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \frac{z}{\nu_{0i}^2 - \nu^2} \mathfrak{E}_0 . \tag{1}$$

Hierin bedeutet z die Zahl der Atomelektronen (Ordnungszahl); ν die Frequenz der einfallenden Welle von der Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ und ν_{0i} die Eigenfrequenz des i-ten Elektrons; in dieser Gleichung ist über alle z Elektronen des Atoms zu summieren.

Bei der Anwendung dieser Gleichung auf die Streuung von Röntgenstrahlen geht man im allgemeinen so vor, daß man für ν_{0i} die Frequenz der Absorptionskanten einsetzt. Dieses ist aber sicherlich nicht zutreffend, denn man weiß aus der Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums, daß nicht nur *eine* Eigenfrequenz an der Stelle der Absorptionskante liegt, sondern daß sich eine kontinuierliche Folge von Eigenfrequenzen an die Absorptionskante anschließt. Man hat bei Gleichung (1) noch für jede Elektronensorte über ein kontinuierliches Eigenfrequenzbereich zu integrieren, und dabei zu berücksichtigen, daß die verschiedenen Eigenfrequenzen auch verschiedene Stärke im Sinne der Ladenburg-Kramersschen Dispersionstheorie besitzen.[1])

Führt man eine solche Überlegung durch, so erhält man Gleichungen, die in der Tat nicht nur in der Nähe der Kanten, sondern auch in einem beträchtlichen Frequenzgebiet davor und dahinter eine erhebliche Abweichung von Formel (1) aufweisen, die bewirkt, daß in der Nähe der Kante nicht zu schwerer Elemente sich dieses anormale Streuvermögen der K-Elektronen trotz der Wirkung der viel zahlreicheren übrigen Elektronen noch deutlich bemerkbar machen kann und daher experimentell faßbar wird. (Näheres hierüber vgl. S. 596.)

I. Die quantentheoretische Streuformel

Um zu dem quantentheoretischen Analogon der klassischen Gleichung (1) zu gelangen, geht man folgendermaßen vor: in der klassischen Theorie wird das elektrische Moment eines

1) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. S. 451. 1921; A. Smekal, Die Naturw. 11. S. 873. 1923; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 681. 1925; H. A. Kramers, Nature 113. S. 673. 1924.

harmonisch schwingenden Oszillators von der Eigenfrequenz ν_0 unter dem Einfluß einer linear polarisierten ebenen elektromagnetischen Welle durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu'} \cdot \tag{2}$$

Dabei mißt ν' die Dämpfung des Oszillators, und es kann diese Dämpfung ihre Ursache in der ausgestrahlten Energie (Strahlungsdämpfung) wie in irgendeinem anderen äußeren Vorgange haben (Stoßdämpfung). Das Glied, welches in der Gleichung (2) die Dämpfung enthält, hat im allgemeinen nur in unmittelbarer Nähe der Eigenfrequenz ν_0, nämlich dann, wenn $(\nu_0^2 - \nu^2)$ sehr klein[1]) geworden ist, einen Einfluß auf $\mathfrak{p}$.

Die neuere Formulierung der Quantentheorie der Dispersion hat nun gezeigt[2]), daß man *außerhalb* der Absorptionslinie die Intensität der gestreuten Strahlung so zu berechnen hat, als ob in dem Atom ein elektrisches Moment von der folgenden Form vorhanden wäre:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \frac{f}{\nu_0^2 - \nu^2} \cdot \tag{3}$$

Man erhält also eine der klassischen Gleichung (1) sehr ähnliche Beziehung; in der nur im Zähler an Stelle von 1 die Größe f steht. Dabei gibt f die sogenannte „Stärke des Oszillators" an, auf die wir noch weiter unten zu sprechen kommen.

Über das Verhalten *innerhalb* einer Absorptionslinie wissen wir auf Grund der heutigen Vorstellungen noch sehr wenig, man wird aber vermuten können, daß man auch hier in der quantentheoretischen Formulierung zu einer Gleichung vom Typus der Gleichung (2) kommen wird, wobei zunächst nur die einzige wohl sicher zutreffende Voraussetzung gemacht werden muß, daß das Zusatzglied $\nu\nu'$ nur in unmittelbarer Nähe der Eigenfrequenz wirksam ist. Wir nehmen also an, daß man quantentheoretisch im ganzen Frequenzbereich die

1) Bei mittelharten Röntgenstrahlen und Strahlungsdämpfung muß $(\lambda - \lambda_0)$ von der Größenordnung 10^{-10} werden, damit sich die Dämpfung bemerkbar macht, d. h. man muß der Kante äußerst nahe sein.

2) H. A. Kramers, Nature, a. a. O.; A. Smekal, Die Naturwissensch., a. a. O.; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys., a. a. O.; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81. S. 109. 1926.

Streuung eines Atomelektrons von der Eigenfrequenz ν_0 und der Dämpfung ν' so beschreiben kann, als ob in dem Atom ein elektrisches Moment von der Form

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \frac{f}{\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu'} \tag{4}$$

vorhanden wäre. Dabei ist ν' so zu wählen, daß die Absorption und Streuung innerhalb der Absorptionslinie richtig herauskommt; es mag also ν' irgendeine Funktion von ν_0, ν und f sein. Gleichung (4) kann man dann auch in der Form

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} f(r + ij) \tag{5}$$

schreiben, wobei die Größen r und j gewissen klassischen Größen korrespondieren.

Nach der Maxwellschen Theorie gilt nämlich

$$(n + ik)^2 = 1 + 4\pi N\mathfrak{p} = 1 + 4\pi(\alpha + i\beta), \tag{6}$$

N = Zahl der Atome pro Volumeneinheit,

das ergibt

$$\begin{cases} n^2 - k^2 - 1 = 4\pi\alpha \\ nk = 2\pi\beta. \end{cases} \tag{6a}$$

Hierin bedeutet n den gewöhnlichen Brechungsexponenten, während $\frac{2\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi k\nu}{c}$ der gewöhnliche Absorptionskoeffizient ist. Für kleine Werte von k (also außerhalb der allernächsten Umgebung von ν_0) und für kleine Werte von $\delta = n - 1$ (was im Röntgengebiet immer von Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} ist), gilt statt (6a) in genügender Näherung

$$\begin{cases} n - 1 = 4\pi\alpha \\ k = 2\pi\beta. \end{cases} \tag{6b}$$

Kombiniert man (6a) mit (5), so erhält man die gesuchte klassische Bedeutung von r und j; es wird nämlich

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} Nr; \qquad \beta = \frac{e^2}{4\pi^2 m} Nj$$

und daher

$$r = \frac{m\pi}{Ne^2}(n-1) = \frac{1{,}40 \cdot 10^{-8}}{N}(n-1)$$

$$j = \frac{2m\pi}{e^2 N} k \quad = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-8}}{N} k,$$

j ist also direkt dem experimentell in vielen Fällen wohlbekannten Absorptionskoeffizienten proportional.

Will man nun die Streuamplitude $\mathfrak{p}$ in einem Gebiete berechnen, in welchem — wie bei den Röntgenstrahlen — ein kontinuierliches Absorptionsgebiet vorhanden ist, so hat man offenbar die Streuung aufzufassen als verursacht von sehr vielen Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen bei ν_0 beginnend, eine kontinuierliche Folge bilden. Man muß also für das gesamte elektrische Moment $\mathfrak{p}$ des Atoms eine Summe von Einzelgliedern wie in Gleichung (5) setzen bzw. ein Integral. Man erhält für $\mathfrak{p}$ folgenden Ausdruck

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \left(\int_{\nu_k}^{\infty} r \, d\nu_0 + i \int_{\nu_k}^{\infty} j \, d\nu_0 \right), \tag{7a}$$

wobei die beiden Integrale über alle Eigenfrequenzen ν_0 von ν_k (Kantenfrequenz) bis ins Unendliche zu erstrecken sind. Für $\mathfrak{p}$ kann man wieder schreiben:

$$\mathfrak{p} = \alpha_q + i\beta_q, \tag{7b}$$

wobei gilt

$$\alpha_q = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \int_{\nu_k}^{\infty} r \, d\nu_0; \qquad \beta_q = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \mathfrak{E}_0 \int_{\nu_k}^{\infty} j \, d\nu_0. \tag{7c}$$

β_q ist wieder durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt. In dem Integral in Gleichung (7a) hängt f noch von ν_0 ab; wie diese Abhängigkeit noch zu bestimmen ist, wird später (S. 591) gezeigt werden.

Kennt man α_q, d. h. kann man das erste Integral in Gleichung (7c) berechnen, so kennt man das Moment des Atoms und damit auch die Intensität der gestreuten Strahlung; denn der Imaginärteil β_q des elektrischen Momentes ist aus dem Absorptionskoeffizienten berechenbar. Nun kommt in dem Integral in Gleichung (7c) noch ein Dämpfungsglied $\nu\nu'$ vor und dieses ist quantentheoretisch vollkommen unbekannt. Das einzige, was man davon mit Sicherheit voraussetzen darf, ist, daß es klein gegen ν^2 ist. (Wenigstens solange man sich nicht im Bereich der γ-Strahlen befindet.)

Ferner zeigt die Durchrechnung, daß das erste Integral der Gleichung (7c) in einem weiten Frequenzbereich mit ge-

nügender Näherung von dem Dämpfungsgliede unabhängig ist. Nur in einem sehr kleinen Spektralbereich, unmittelbar in der Nähe der Kante, von der Größe einer *X*-Einheit ist dieses Glied von Einfluß.

Infolgedessen kennt man aus dieser Berechnung die Streuamplitude des Atoms in einem weiten Frequenzbereich, mit Ausnahme des schmalen Intervalls unmittelbar in der Nähe der Kante, ohne daß man das Dämpfungsglied zu kennen braucht. Es sei noch betont, daß das Integral in Gleichung (7c) auch dann unabhängig von dem Dämpfungsglied ist, wenn man für dieses auch noch eine Abhängigkeit von ν_0 annimmt, etwa

$$\nu' = \varphi(\nu_0).$$

Man könnte nun auch daran denken, durch Berechnung des zweiten Integrals etwas über j zu erfahren. Dies geht natürlich nur dann, wenn man irgendwelche Annahmen über das Dämpfungsglied macht. Da bisher eine quantentheoretische Formulierung dieses Problems nicht vorliegt, verzichten wir auf eine Deutung des Absorptionskoeffizienten durch dieses Integral. Wir bemerken nur noch, daß es sehr wohl möglich ist, durch geeignete Wahl von ν' als Funktion von ν_0 und ν zu den empirischen Werten des Absorptionskoeffizienten zu gelangen, wobei dann das Dämpfungsglied in der Tat von der Größenordnung der klassischen Dämpfung wird.

Wir gehen nun zur Berechnung von f über. Zunächst gilt für die f-Werte folgende Beziehung:

$$\sum f = 1 \qquad \text{(Summensatz pro Elektron).}$$

Oder wenn die Übergänge, deren Stärke durch f gegeben ist, unendlich nahe beieinander liegen

$$\int f(\nu_0)\, d\nu_0 = 1. \tag{8}$$

[1])

Dies ist der wohlbekannte Summensatz[2]), den man auch unmittelbar aus Gleichung (7) erhalten kann, wenn man verlangt, daß sie für die Streuung bei sehr großen Frequenzen (wenn

---

1) Hierbei ist in f schon die Gewichtsfunktion in unserer Formulierung enthalten.

2) W. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. 33. S. 408. 1925; Thomas und Reiche, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 510. 1925.

man die comptonmäßige Streuung außer acht läßt) zur bekannten Thomsonschen Formel führt.

Die Größen f sind durch folgenden Ausdruck mit den Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten verknüpft:

$$f = \frac{c^3 m}{8\pi^2 e^2 \nu^2} g A. \tag{9}$$

Dabei sind: g das Verhältnis der Gewichte des Endzustandes zu den Gewichten des Anfangszustandes und A die Übergangswahrscheinlichkeiten für die spontane Emission, die mit den Absorptionsübergangswahrscheinlichkeiten theoretisch durch die Bedingung verknüpft sind, daß im Gleichgewicht gleichviel Absorptions- wie Emissionsprozesse auftreten. Unter Einführung des Absorptionskoeffizienten und unter Benutzung der Gleichung (9) führt, diese Bedingung zu folgender Formel:

$$f\, d\nu_0 = \frac{c m}{\pi e^2} \beta\, d\nu_0 \tag{10}$$

(β = Absorptionskoeffizient pro Elektron im Atom [1]).

Setzt man für β den empirischen Absorptionskoeffizienten ein, so muß nach Gleichung (8) folgende Beziehung gelten:

$$\int_{\nu_k}^{\infty} \frac{c m}{\pi e^2} \beta\, d\nu_0 = 1,$$

nun ist der empirische Wert für den Absorptionskoeffizienten pro Elektron der folgende:

$$\beta = 1{,}7 \cdot 10^{-20} \frac{\lambda^3}{\lambda_k^3}. \tag{11}$$

Unter Benutzung dieses Wertes gibt aber obiges Integral in der Tat Eins. Genaueres läßt sich hierüber nicht sagen, weil in der Formel (11) der Wert der Konstanten im Verhältnis 1 und 1,8 schwankt, also der Wert für die der verschiedenen Elemente nicht genau konstant ist. Wir wollen aber im Rahmen dieser Arbeit hierauf nicht näher eingehen.

Wir entnehmen weiter aus dieser Betrachtung, daß für f als Funktion von ν sich aus Gleichung (10) und (11) folgender Ausdruck ergibt $\frac{\text{const}}{\nu^2}$, wobei dann die Konstante streng durch Gleichung (8) gegeben sein soll. Damit haben wir die Größen,

1) H. A. Kramers, Phil. Mag. 46. S. 825. 1925.

die wir zur Berechnung des Integrals (7a) brauchen, beisammen.[1])

Die Auswertung des Integrals ergibt folgenden Wert für

$$(12a)\quad \alpha_q = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\,\mathfrak{E}_0\left(\frac{1}{\nu^2}+\frac{\nu_k^2}{2\nu^4}\ln\left[\left(\frac{\nu_k^2-\nu^2}{\nu_k^2}\right)^2+\varphi(\nu'\nu)\right]\right).$$

Die Form von φ hängt von der Form, die man für ν' ansetzt, ab; im wesentlichen enthält φ Glieder, die ν' und höheren Potenzen von ν, ν' proportional sind; sie sind also im allgemeinen gegen die übrigen Glieder zu vernachlässigen.

Im Sinne der quantenmäßigen Dispersionstheorie ergibt sich für das elektrische Moment des ganzen Atoms das z-Elektron mit der Absorptionskante

$$(12b)\quad \begin{cases} \mathfrak{p} = -\dfrac{e^2}{4\pi^2 m}\,\mathfrak{E}_0\,\dfrac{z}{\nu^2}\left(1+\dfrac{\nu_k^2}{2\nu^2}\ln\left[\left(\dfrac{\nu_k^2-\nu^2}{\nu_k^2}\right)^2+\varphi(\nu\nu')\right]\right. \\ \qquad\qquad \left. +\,iC\dfrac{\nu_k^2}{\nu^3}\right), \end{cases}$$

wobei das imaginäre Glied aus dem Absorptionskoeffizienten β der entsprechenden Elektronen genommen worden ist, gemäß (6b), (7b) und (11).

$$(12c)\qquad C = \frac{m c^2}{e^2}\,10^8 \cdot a,$$

wo a die Zahlenkonstante im empirischen Absorptionsgesetz (11) ist.

Auf diese Weise läßt sich also aus der empirischen Kenntnis des Absorptionskoeffizienten heraus die Streuformel für das Atom ableiten. Die Gültigkeit dieser Formel beschränkt sich auf nicht zu große ν-Werte, im Gebiet der γ-Strahlen (bei Wellenlängen von 20 X-Einheiten abwärts) werden nämlich die Glieder, die von der Dämpfung herrühren, und die in Formel (12) weggelassen worden sind, schon beträchtlich. Ferner beschränkt sich die Formel auf ein Gebiet, in dem die comptonmäßige Streustrahlung noch nicht zu stark mitspielt. Schließlich ist noch zu erwähnen, wie schon oben betont, daß ein ganz

1) Die Beziehung zwischen f und dem Absorptionskoeffizienten müßte eigentlich genauer formuliert werden. Diese Frage ist vor allem durch genauere Diskussion der empirischen Absorptionskoeffizienten zu klären. Für die f-Werte hätte dies aber nur zur Folge, daß man sie nicht durch den obigen Ausdruck, sondern durch einen hiervon ein wenig verschieden darstellen müßte. Für den Wert des Integrals (7a) macht dies aber nicht viel aus, so daß man für unsere Zwecke mit genügender Näherung den obigen Ausdruck benutzen kann.

schmales Gebiet in der Nähe der Absorptionskante wegen der nicht genauen Kenntnis der hier sehr wirksamen Dämpfung auszuschließen ist.

Im übrigen kann es natürlich zweifelhaft sein, ob es berechtigt ist, bei Berechnung des sogenannten elektrischen Momentes des Atoms die Absorption in der obigen Weise einzuführen. Es scheint aber zurzeit doch wohl immer noch das richtigste zu sein, die quantentheoretische Umdeutung der klassischen Formel in möglichst engem Anschluß an die klassische Theorie vorzunehmen und es scheint das obige Verfahren zunächst hierdurch gerechtfertigt zu sein. Es sei noch bemerkt, daß das der Absorption entsprechende Glied der Formel (12) nur in einem beschränkten Spektralbereich merkbar wird. $\left(\text{Von der Kante an bis etwa zu } \lambda = \frac{\lambda_k}{2}\right)$.

Wir gehen nunmehr zur Anwendung der Formel (12) über und werden hierbei eine anschauliche physikalische Interpretation dieser Formel geben.

II. Anwendung der Streuformel auf Gase bzw. amorphe Körper

a) Die Dispersion von Röntgenstrahlen in einem Gase (bzw. amorphen Körper)[1]

Die Beziehung zwischen Brechungsindex und elektrischem Moment des Atoms ist die folgende:

$$n^2 - k^2 - 1 = 4\pi\alpha_q N.$$

Dabei ist k dem Absorptionskoeffizienten einfach proportional. Daraus folgt wie auf S. 588 folgende Formel für die Abweichung δ der Brechungsindex n von Eins (wenn n nur wenig von 1 verschieden ist).

$$\text{(13a)} \qquad \delta = 1 - n = + \frac{e^2 N}{2\pi m} \frac{1}{\nu^2}\left(1 + \frac{\nu_k^2}{\nu^2} \ln\left(\frac{\nu_k^2 - \nu^2}{\nu_k^2}\right)\right)$$

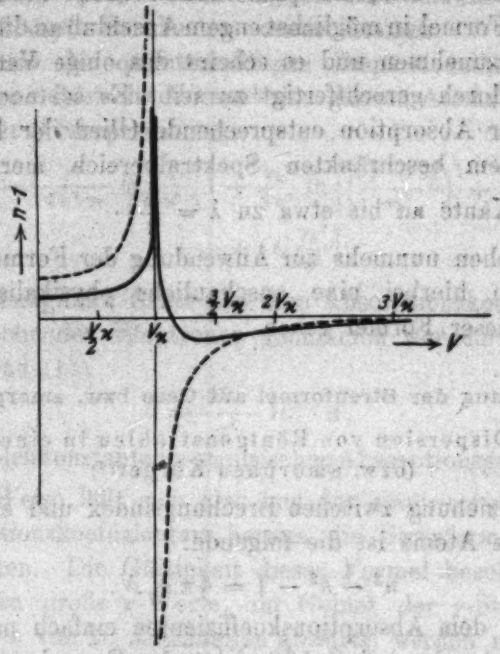
unter Fortlassung von φ.

Der Verlauf dieser Kurve ist in Fig. 1 wiedergegeben, in der $-\delta = n - 1$ als Funktion von ν gezeichnet ist. Zum Vergleich ist gestrichelt das Verhalten von $-\delta$ beim Vorhandensein einer einzigen Absorptionslinie gezeichnet.

---

1) Vgl. hierzu auch H. Kallmann u. H. Mark, Naturwissenschaften 14. S. 648. 1926.

Während also beim Vorliegen *einer* Absorptionslinie, δ, wenn man von der langwelligen Seite kommt, zunächst stark nach der negativen Seite ansteigt, in der Mitte der Absorptionslinie Null ist und dann stark positiv wird und positiv bleibt, ist das Verhalten in einem kontinuierlichen Absorptionsgebiet ganz anders. Es steigt hier $\delta = 1 - n$ bei Annäherung von der langwelligen Seite an die Kante ebenfalls zunächst stark



$-\delta = n - 1$ als Funktion von ν für 1 Elektron
Fig. 1

negativ an, wie man dies aus der ausgezogenen Kurve der Fig. 1 sehen kann, erreicht ganz in der Nähe der Kante das Minimum, um erst ziemlich weit hinter der Kante Null zu werden (wenn die Kante bei 1 ÅE. liegt, etwa bei 0,8 ÅE.) und dann ins Positive zu gehen. (Beim Vergleich mit Fig. 1 beachte man, daß dort $-\delta$ aufgetragen ist.)

Dieses Verhalten erklärt sich folgendermaßen:

Das kontinuierliche Absorptionsgebiet kann man sich bezüglich seines Einflusses auf die Dispersion ersetzt denken durch eine Reihe von Ersatzoszillatoren, deren Eigenfrequenzen

ν_0 bei der Frequenz der Absorptionskante ν_0 beginnen und deren Stärke wie $\frac{1}{\nu_0^3}$ abnimmt. Nähern wir uns nun von der langwelligen Seite der Absorptionskante, so wird die Dispersionskurve zunächst negativ ansteigen, aber nicht so stark ansteigen, als ob alle Ersatzoszillatoren an der Stelle der Kante vereint wären, wie dies bei der Linie der Fall ist. Sobald wir aber mit der Frequenz der einfallenden Strahlung die der Absorptionskante überschritten haben, besitzen einige wenige Ersatzoszillatoren schon eine Eigenfrequenz, die kleiner ist als die Frequenz der einfallenden Strahlung; diese liefern einen positiven Anteil zu Dispersion. Der überwiegende Anteil der Ersatzoszillatoren hat aber noch größere Eigenfrequenz als die Frequenz der einfallenden Strahlung. Der starke negative Beitrag dieser härteren Ersatzoszillatoren überwiegt zunächst noch den positiven Anteil der weicheren; in Summa bleibt daher die Dispersionskurve zunächst noch negativ. Sie nähert sich aber nach dem Überschreiten der Absorptionskante wieder der Abszissenachse, um schließlich, wenn der negative Einfluß der härteren Ersatzoszillatoren gerade gleich dem positiven Einfluß der weicheren Ersatzoszillatoren ist, Null zu werden und dann dauernd ins Positive zu gehen.

Bisher haben wir immer nur die von *einer* Elektronensorte hervorgerufenen Dispersionen betrachtet; um die Dispersion des ganzen Atoms zu erhalten, muß man über alle Atomelektronen summieren, also

$$1 - n = \frac{e^2}{2\pi m} \sum_1^z z_k \left(\frac{1}{\nu^2} + \frac{\nu_k^2}{\nu^4} \ln \left(\frac{\nu_k^2 - \nu^2}{\nu_k^2} \right) \right). \tag{14}$$

Für sehr große Frequenzen geht diese Formel wie es sein muß, in den bekannten Ausdruck über:

$$1 - n = \frac{e^2}{2\pi m \nu^2} \sum z_k. \tag{15}$$

Aus Fig. 3, S. 601 geht hervor, daß die Wirkung der *K*-Elektronen eines Elementes in der Nähe der Absorptionskante sich deutlich als Anomalie in der Dispersionskurve hervorhebt, obwohl die Zahl der übrigen Elektronen des Atoms die Zahl der *K*-Elektronen um ein Vielfaches übertrifft.

Eine Prüfung der Formel (14) an der Erfahrung ist bei Gasen und amorphen Körpern bisher nicht möglich, da irgendwelche diesbezüglichen Messungen noch nicht vorliegen und auch noch keine Methode bekannt ist, die Dispersion dieser Stoffe zu bestimmen. Ein Vergleich mit der Erfahrung läßt sich aber derzeit bereits an den Messungen der Kristallinterferenzen der Röntgenstrahlen durchführen. (Hierüber Abschnitt III.)

b) Die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen und amorphen Körpern

Die aus (12 b) gewonnene Kenntnis des elektrischen Momentes des Atoms in Abhängigkeit von der Stärke der einfallenden Welle erlaubt uns nun auch die *gestreute Energie* zu berechnen. Es gilt für die Intensität der nach allen Seiten ausgesandten Streustrahlung bekanntlich folgende Formel:

$$J = \frac{32}{2}\,\frac{\nu^4}{c^3}\,(\mathfrak{p})^2. \tag{16}$$

Setzt man aus Formel (12 b) den Wert für $\mathfrak{p}$ in (16) ein und betrachtet nur die Streuung eines Elektrons, so erhält man:

$$J = \frac{2}{3}\,\frac{e^4}{\pi^4 m^2 c^3}\left(\left(1 + \frac{\nu_k^2}{\nu^2}\ln\frac{\nu_k^2-\nu^2}{\nu_k^2}\right)^2 + C^2\frac{\nu_k^4}{\nu^4}\right). \tag{17}$$

Man entnimmt aus Formel (17), daß die Berücksichtigung des Absorptionsgliedes gerade in dem Gebiete von Einfluß ist, in dem δ infolge des Zusammenwirkens der verschiedenen Ersatzoszillatoren klein ist.

Will man die Streuung eines ganzen Atoms mit z Elektronen berechnen, so muß man berücksichtigen, daß man bei Bestimmung der *gesamten* gestreuten Intensität die von den einzelnen Elektronen gestreuten *Feldstärken* zu addieren hat; ist nun der Abstand der einzelnen Elektronen klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, so ergibt sich in bekannter Weise folgender Ausdruck für die gestreute Intensität:

$$J = \frac{32}{3}\,\frac{\nu^4}{c^3}\left(\sum\nolimits_z \mathfrak{p}_z\right), \tag{18}$$

wobei $\mathfrak{p}_z$ das Moment der z-ten Elektronensorte bedeutet. Ist der Abstand der Elektronen groß gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, so ergibt sich bekanntlich folgende Formel:

$$J = \frac{32}{3}\,\frac{\nu^4}{c^3}\left(\sum\nolimits_z \mathfrak{p}_z\right), \tag{19}$$

wobei für p_s immer die Werte aus Gleichung (12b) einzusetzen sind. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse geben wir im folgenden die auf diese Weise berechnete [nach Gleichung (18)] Streuintensität des Argonatoms wieder, und zwar in der weiteren Umgebung der *K*-Absorptionskante dieses Elementes.

Die Wirkung der Elektronen, die sich nicht in der *K*-Schale des Argons befinden, wird in genügender Näherung durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$p = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\,\frac{1}{\nu^2},$$

also die Gesamtstreuung durch folgenden:

$$(20)\quad \left\{ J_{\mathrm{Arg}} = \frac{2}{3}\,\frac{e^4}{\pi^4 m^2 c^3}\left[\left(16 + 2\left(1 + \frac{\nu_k^2}{\nu^2}\ln\left(\frac{\nu_k^2 - \nu^2}{\nu_k^2}\right)\right)\right)^2 + 2C^2\,\frac{\nu_k^4}{\nu^4}\right]. \right.$$

Die Prüfung dieser Formel an der Erfahrung erscheint durchaus möglich, denn die Intensität der gestreuten Strahlung

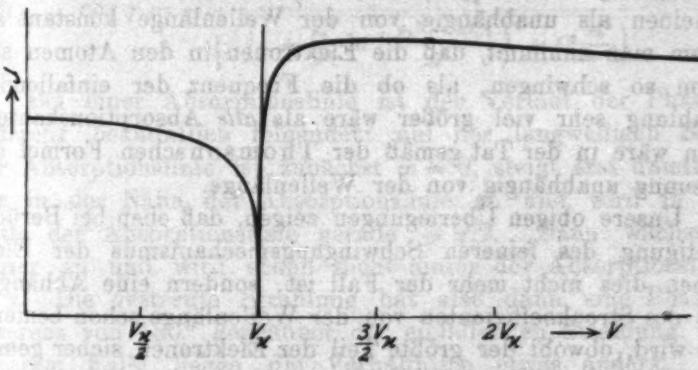


Fig. 2

ändert sich, wie man aus Fig. 2 sieht, ganz beträchtlich, wenn man von einer Stelle in der Nähe der Absorptionskante zu einer Stelle beträchtlich hinter der Absorptionskante geht.

Bisher liegen über diesen Gegenstand noch zu wenige experimentelle Arbeiten vor, um einen Vergleich mit der Erfahrung durchführen zu können. Will man auch über die azimutale Veränderlichkeit der Streuintensität etwas aussagen, so hat man zu (18) und (20) noch einen die Polarisation berücksichtigten Faktor und eventuell den „geometrischen Atom-

faktor", der die Phasenbeziehung der einzelnen Elektronen zueinander ausdrückt, hinzuzufügen.

c) Die Absorption durch Streuung

Aber noch in einem anderen Punkte macht sich die Streuung der Röntgenstrahlen bemerkbar, nämlich in der Absorption. Diese teilt man bekanntlich in zwei Teile, in die sogenannte *wahre Quantenabsorption*, die darin besteht, daß die Strahlung die Elektronen aus dem Atomverbande löst, so daß sie sich nach dem Absorptionsakt mit einer gewissen Geschwindigkeit im Unendlichen bewegen und in die Absorption durch Zerstreung, die darauf beruht, daß die Atome Strahlung nach allen Seiten streuen, und dadurch eine Schwächung des Primärstrahls bewirken. Der erste Anteil, der bekanntlich in den meisten Fällen weit überwiegend ist, nimmt ungefähr wie λ^3 ab. Diesen Anteil haben wir in unseren Formeln (12) allein berücksichtigt, da der Anteil der Streuung ihm gegenüber nur sehr gering ist. Den Anteil der Streuung setzt man im allgemeinen als unabhängig von der Wellenlänge konstant an, indem man annimmt, daß die Elektronen in den Atomen alle schon so schwingen, als ob die Frequenz der einfallenden Strahlung sehr viel größer wäre als *alle* Absorptionskanten; dann wäre in der Tat gemäß der Thomsonschen Formel die Streuung unabhängig von der Wellenlänge.

Unsere obigen Überlegungen zeigen, daß eben bei Berücksichtigung des feineren Schwingungsmechanismus der Elektronen dies nicht mehr der Fall ist, sondern eine Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge schon bemerkbar wird, obwohl der größte Teil der Elektronen sicher gemäß der Thomsonschen Formel schwingt. Für den Absorptionskoeffizienten durch Streuung ergibt sich dann

$$(21) \qquad \beta_s = \frac{8}{3}\frac{N e^4}{\pi^4 m^2 c^4}\left[\left(1+\frac{\nu_k^2}{\nu^2}\ln\left(\frac{\nu_k^2-\nu^2}{\nu_k^2}\right)\right)^2 + C^2\frac{\nu_k^4}{\nu^4}\right].$$

Bisher liegen keine genügend genauen Messungen vor, als daß man über die experimentelle Prüfung dieser Formel etwas aussagen könnte.

d) Die Phase der gestreuten Strahlung

Schließlich müssen wir noch auf folgenden oben kurz erwähnten Punkt eingehen. Berechnet man die gestreute

Strahlung aus einem elektrischen Moment des Atoms im Sinne der klassischen Theorie, so hat die gestreute Strahlung eine bestimmte Phasendifferenz gegenüber der einfallenden Welle. Bei Berechnung der gestreuten Energie muß man diese Phasendifferenz berücksichtigen, wie wir es schon unter b) getan haben. Obwohl bei der quantentheoretischen Interpretation der Streuung eine sinnvolle Deutung der Phase bisher noch nicht völlig klar in Erscheinung tritt, wird man die Berechnung doch genau so wie in der klassischen Theorie durchführen und wir werden demgemäß von der Phase der einfallenden und gestreuten Strahlung sprechen.

Bezeichnet man mit φ die Phasendifferenz zwischen gestreuter und einfallender Strahlung, so ist bekanntlich

$$\cos\varphi = \frac{r}{\sqrt{r^2 + j^2}},$$

also in unserem Falle:

$$\cos\varphi = -\frac{\left(1 + \frac{\nu_k^2}{\nu^2} \ln\left(\frac{\nu_k^2 - \nu^2}{\nu_k^2}\right)\right)}{\sqrt{\left(1 + \frac{\nu_k^2}{\nu^2} \ln\left(\frac{\nu_k^2 - \nu^2}{\nu_k^2}\right)\right)^2 + C^2 \frac{\nu_k^4}{\nu^4}}}. \tag{22}$$

Bei einer Absorptionslinie ist der Verlauf der Phasendifferenz bekanntlich folgender: auf der langwelligen Seite der Absorptionslinie ist zunächst $\varphi = 0$, steigt erst unmittelbar in der Nähe der Absorptionslinie an und wird in der Mitte der Absorptionslinie gerade $-\pi/2$. Dann wächst φ weiter an und wird schon dicht hinter der Absorptionslinie $-\pi$. Die gestreute Strahlung hat also dann eine Phasendifferenz von 180° gegenüber der einfallenden Strahlung. In unserem Falle liegen die Verhältnisse etwas anders. Der Phasenwinkel steigt mit dem Eintritt in das Absorptionsgebiet an, wird erst erheblich hinter der Absorptionskante $-90°$ (nämlich an der Stelle $\alpha_q = 0$) und wächst dann langsam weiter bis auf 180°. Der Zustand also, daß die Elektronen mit einer um annähernd 180° gegen die einfallende Strahlung verschobenen Phase schwingen, tritt erst verhältnismäßig weit hinter der Absorptionskante ein. Diese Verhältnisse werden von Wichtigkeit, wenn man die Streuung mehrerer Elektronen bestimmen will, also bei der Streuung des ganzen Atoms; wie wir ja auch schon in Gleichung (16) bzw. (18) die

Phasendifferenz gegenüber den anderen Elektronen berücksichtigt haben. Weiter werden diese Beziehungen wichtig, wenn man die Streuung an Kristallgittern betrachtet und es sich um zwei ineinander gestellte Gitter handelt. Darauf kommen wir weiter unten noch zu sprechen.

III. Anwendung der Streuformel auf Kristallinterferenzen

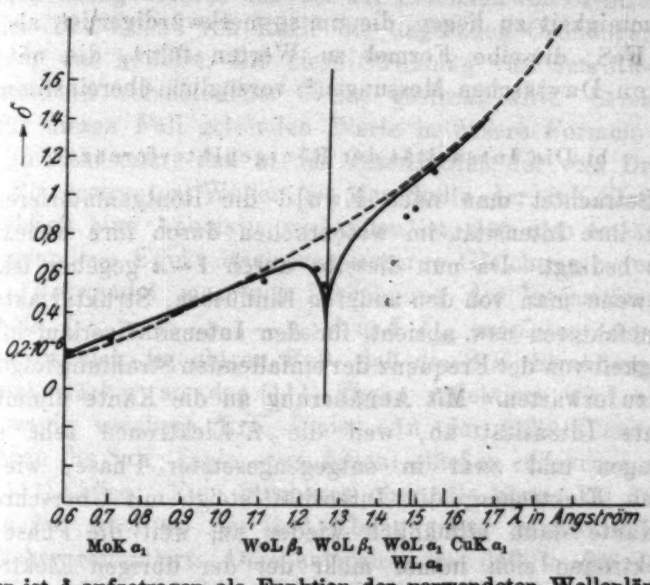
a) Der Brechungskoeffizient

Eine Prüfung der oben entwickelten Überlegungen läßt sich bisher am besten an Kristallen ausführen, weil dort die einzigen, bisher vorliegenden Messungen gemacht worden sind und die Intensität der interferenzmäßig gestreuten Strahlung auf ein elektrisches Moment der Kristallatome gemäß Formel (12b) zurückgeführt wird.

Um unsere Überlegungen auf die Kristallinterferenzen anwenden zu können, brauchen wir in die Formeln, welche nach Ewald die Breite und Intensität der Röntgeninterferenzen bestimmen, für das elektrische Moment des Atoms an Stelle des Ausdrucks (1) den Ausdruck (12b) zusetzen. Nun ist, wie man aus der Ewaldschen Theorie weiß, die Breite des Gebietes der Totalreflexion für die Röntgeninterferenzen im wesentlichen durch $n - 1$ gegeben. Es ist also der Winkelabstand des Schwerpunktes einer Röntgenlinie von dem normalen Braggschen Winkel eine Funktion von $n - 1$ und man kann daher aus Messungen dieses Abstandes[1]) bzw. aus Messungen der Breite $n - 1$ bestimmen und mit unserer Formel vergleichen. In der Fig. 3 ist dieser Vergleich für den Fall der Reflexion an ZnS (111) durchgeführt. Diese Figur zeigt die Dispersionskurve für Zinkblende und zwar stellt die gestrichelte Kurve den Dispersionsanteil der 44 Elektronen dar, deren Eigenfrequenzen neben den Frequenzen der verwendeten Strahlungen vernachlässigt werden können, die sich also im Gebiet der normalen Dispersion befinden. Diese Kurve ist von der Form const $1/\nu^2$. Die ausgezogene Kurve gibt den Einfluß der beiden K-Elektronen des Zinks wieder, berechnet nach Formel (13); man sieht, daß in der Nähe der Kante, aber

1) M. Siegbahn, Journ. d. phys. et Rad. 7. S. 7. 1925; E. Hjalmar, Ztschr. f. Phys. 15. S. 65. 1923; Ann. d. Phys. 54. S. 519. 1917; B. Davis, u. R. v. Nardroff, Proc. Nat. Ac. 10. S. 60, 384. 1924.

auch nur dort, merkliche Abweichungen von dem normalen Verlauf vorliegen. Die schwarzen Punkte sind die experimentell gemessenen Werte[1]) und zwar wurden die Punkte *MoK* und *CuK* nach der Siegbahnschen Methode gemessen, während die *WL*-Punkte aus der direkten Messung der Reflexionsbreite unter Berücksichtigung der empirisch bekannt gewordenen Eigenbreiten der verschiedenen *L*-Linien bestimmt wurden. Wie schon a. a. O. erwähnt wurde, ist die Genauigkeit dieser



Hier ist δ aufgetragen als Funktion der verwendeten Wellenlänge λ
Fig. 3

letzteren Punkte gering. Man sieht aus dem Vergleich der experimentellen Punkte mit der theoretischen Kurve, daß der Typus der letzteren durch die Versuche bestätigt wird, obwohl diese keineswegs ausreichen, um quantitativ den anomalen Verlauf der Dispersionskurve festzulegen.

Bei der Dispersionskurve von Gips, die von M. Siegbahn und E. Hjalmar bestimmt wurde, ist der relative Einfluß der beiden *K*-Elektronen des Ca geringer, weil die Zahl der „normal" streuenden Elektronen hier 86 beträgt; immerhin zeigt ihr Verlauf, daß auch hier wie in der nächsten Nähe

1) W. Ehrenberg u. H. Mark, Ztschr. f. Phys. 38. S. 129. 1926.

der Kante eine deutliche Abweichung zu erwarten wäre. Die Messungen von E. Hjalmar[1]), welche auch eine solche Anomalität in der Nähe der Ca- und S-K-Kante deutlich zeigen, liegen in ihrer Gesamtheit aber zu hoch: die theoretische Formel liefert auch im Gebiet härterer Frequenzen (z. B. CuK) — also im Gebiet normaler Dispersion — zu *kleine* Werte. Da die nach der Siegbahnschen Methode gemessenen Hjalmarschen Werte sicher sehr verläßlich sind, scheint hier noch eine Unstimmigkeit zu liegen, die um so merkwürdiger ist, als z. B. beim FeS_2 dieselbe Formel zu Werten führt, die mit den Bergen-Davisschen Messungen[2]) vorzüglich übereinstimmen.[3])

b) Die Intensität der Röntgeninterferenzen

Betrachtet man nach Ewald die Röntgeninterferenzen, so ist ihre Intensität im wesentlichen durch ihre Reflexionsbreite bedingt. Da nun dieselbe durch $1-n$ gegeben ist, hat man, wenn man von den anderen Einflüssen, Strukturfaktoren, Wärmefaktoren usw. absieht, für den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Frequenz der einfallenden Strahlung folgendes Bild zu erwarten. Mit Annäherung an die Kante nimmt die gesamte Intensität ab, weil die *K*-Elektronen sehr stark schwingen und zwar in entgegengesetzter Phase, wie die übrigen Elektronen; die Intensität steigt mit Überschreiten der Kante dann allmählich wieder an, weil die Phase der *K*-Elektronen sich immer mehr der der übrigen Elektronen angleicht. Der Intensitätsverlauf ist dann durch eine Kurve gegeben, die der Kurve der Fig. 3 sehr ähnlich gebaut ist, da diese Kurve die Werte von δ — d. h. die Reflexionsbreiten — selbst widergibt, und die Intensität proportional dieser Reflexionsbreite ist. Ein je größerer Winkelbereich aus dem einfallenden divergenten Bündel „total" herausreflektiert wird, um so größer ist die Intensität der Reflexion. Neben den

1) E. Hjalmar, Ann. d. Phys. 79. S. 550. 1926.

2) B. Davis u. R. v. Nardroff, Proc. Nat. Ak. 10. S. 60, 384. 1924; R. v. Nardroff, Phys. Rev. 24. S. 143. 1924; vgl. P. P. Ewald, Zeitschr. f. Phys. 30. S. 1. 1924.

3) Es sieht so aus, als ob die gemessene δ-Kurve stets um einen konstanten Betrag den theoretischen Wert übersteigt. Die größte Abweichung beträgt 15 Proz.

zahlreichen normal streuenden Elektronen ist der Einfluß der beiden *K*-Elektronen besonders bei schwereren Elementen nicht groß, so daß es nicht leicht sein wird, durch absolute Intensitätsmessungen die Frequenzabhängigkeit des Streukoeffizienten nachzuweisen, um so mehr, als die Absorptionsverhältnisse hier auch noch störend wirken.

Qualitativ wurde aber das Vorhandensein dieses Effektes dadurch nachgewiesen, daß bei der Reflexion von Sr-Strahlung an der (111)-Ebene von RbBr die ungeraden Ordnungen auftreten[1]), was beweist, daß diese Strahlung von den Rb- bzw. Br-Ionen in verschiedener Weise gestreut wird. Setzt man die für diesen Fall geltenden Werte in unsere Formeln (12b) ein, so sieht man, daß in den Intensitäten der vom Br bzw. vom Rb gestreuten Wellen an der Stelle der SrK-Strahlung tatsächlich eine Anomalie vorhanden ist, daß also tatsächlich der gefundene Effekt auch von unseren Gleichungen verlangt wird. Verwendet man zur Berechnung der Intensitäten die Formeln I_{111} prop. $|\mathfrak{p}_{Rb} - \mathfrak{p}_{Br}|^2$ und I_{222} prop. $|\mathfrak{p}_{Rb} + \mathfrak{p}_{Br}|^2$,[2]) so ergibt sich im obigen Fall, daß die SrK_α-Strahlung etwa 100mal stärker an der (111)-Ebene reflektiert wird als die nur wenig weichere BrK_α-Linie. An der (222)-Ebene wird hingegen die SrK_α-Linie etwa 50mal stärker reflektiert als an der (111)-Ebene. Eine Strahlung aber, die härter als die Rb-Kante ist, wird an der (111)-Ebene schon wieder sehr viel schwächer reflektiert. Dem entspricht es, daß in der Tat in den Versuchen von Mark und Szilard die SrK_β-Linie, die schon etwas härter als die Rb-Kante ist, schon eine viel schwächere relative Intensität an (111) zeigt als SrK_α (bei Mark und Szilard nicht mit veröffentlicht).

Zusammenfassung

1. Unter Annahme einer kontinuierlichen Folge von Resonanzstellen im Gebiet des Röntgenabsorptionsspektrums wird das elektrische Moment eines Atomelektrons unter dem Einfluß einer äußeren Welle auf Grund des quantentheoreti-

1) H. Mark u. L. Szilard, Ztschr. f. Phys. 33. S. 688. 1925.

2) Man kann in diesem Fall mit dem amplituden Quadrat rechnen, da die verwendeten Rb-Br-Kristalle sehr ausgeprägte Mosaikkristalle waren.

schen Dispersionsansatzes berechnet. Dabei wird der Absorptionskoeffizient in enger Anlehnung an die klassische Theorie in die Formel eingeführt.

2. Es zeigt sich, daß die empirisch gefundene Konstante des Absorptionsgesetzes unter Anwendung des Summensatzes von der Theorie richtig wiedergegeben wird.

3. Es werden die Folgerungen der erhaltenen Formeln für die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen, amorphen Körpern und Kristallen diskutiert; ein Vergleich mit der Erfahrung ist zur Zeit nur sehr roh an Kristallen möglich.

4. Es wird die anomale Dispersion an Kristallen in der Nähe der Kante berechnet und mit der Erfahrung qualitativ im Einklang befunden.

Anmerkung bei der Korrektur

Nach Einsendung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von W. Bothe (Ztschr. f. Phys. 40. S. 658. 1927) in der ein Teil der hier mitgeteilten Überlegungen in sehr klarer Form ausgesprochen wurde. Da aber unsere Behandlungsweise von der durch Hrn. Bothe abweicht und auch weitere Folgerungen gezogen werden, glauben wir doch unsere Überlegungen ungekürzt mitteilen zu dürfen.

Inzwischen wurde von R. L. Doan (Phys. Rev. 29. S. 205. 1927) der Brechungsindex des Cu für die CuK_{α_1}-Linie gemessen und in Übereinstimmung mit dem aus Gl. (1) folgenden Wert gefunden; CuK_β jedoch, die der Kante viel näher liegt, zeigt bereits das erwartete anomale Verhalten, ebenso CuK_{α_1} in Ni.

(Eingegangen 10. Januar 1927)

2. *Zur Theorie der induktiven Heizung; von M. J. O. Strutt*

In neuerer Zeit scheint es, daß die induktive Heizungsart sich für verschiedenartige Zwecke immer mehr einbürgert.[1]) Eine theoretische Behandlung der hierbei auftretenden Verhältnisse, insbesondere die Auffindung der günstigsten Heizstromfrequenz in Abhängigkeit von den Abmessungen der zu heizenden Körper und deren Eigenschaften ist bis jetzt nur erfolgt für den Fall eines vom Heizstrome durchflossenen, unendlich langen hohlen Heizzylinders, in dem sich der zu heizende Körper befindet.[2])

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einerseits die Theorie derart zu gestalten, daß eine Anwendung der Resultate auf die in der Praxis vorliegenden Verhältnisse, insbesondere auf eine Heizspule von rechteckigem bzw. zylindrischem Drahtquerschnitt ohne weiteres ermöglicht wird, andererseits durch eine andere Behandlungsart des Problems das Wesen der hierbei auftretenden Verhältnisse klarer hervortreten zu lassen.

Wir setzen voraus, die Heizspule sei sehr lang, so daß das magnetische Feld im Innern derselben und im Äther als homogen betrachtet werden kann.

Die Abmessungen und die gegenseitige Lage der Heizspule und des zu heizenden Körpers sind der Fig. 1 zu entnehmen.

Der Ausgangspunkt wird gebildet von dem Maxwellschen Gleichungssystem:

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}[\boldsymbol{S} + \dot{\boldsymbol{D}}],$$

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c} \cdot \dot{\boldsymbol{B}},$$

$$\boldsymbol{B} = \mu \cdot \boldsymbol{H},$$

$$\boldsymbol{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \boldsymbol{E}.$$

1) Ribaud, Journal de Physique et le Radium 6. S. 295. 1925.
2) C. R. Burch und N. R. Davis, Phil. Mag. (7) 1. S. 768. 1926.

Die Bedeutung der Buchstaben ist die folgende:

H = magnetische Feldstärke.
E = elektrische Feldstärke.
B = magnetische Induktion.
D = dielektrische Verschiebung.
S = elektrische Leitungsstromdichte.
μ = Permeabilität.
ε = dielektrische Konstante.
c = Lichtgeschwindigkeit.

Der Punkt oberhalb der Buchstaben soll die Differentiation nach der Zeit angeben. Es sind die Einheiten von Gauss verwendet.

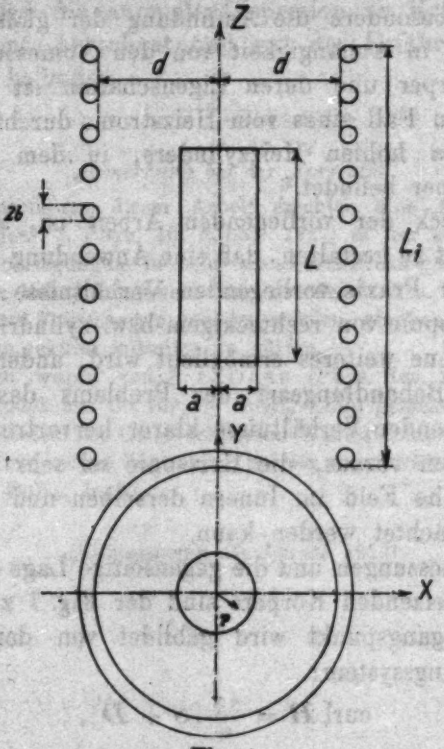


Fig. 1

In den Leitern gilt noch die Gleichung:

$$E = \varrho \cdot S,$$

wobei: ϱ = spezifischer Widerstand.

Indem man auf die erste der fünf angeschriebenen Gleichungen den Operator curl anwendet, die zweite nach der Zeit

differentiiert und sodann aus den fünf entstandenen Gleichungen die Größen $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{S}$, $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{D}$ eliminiert und weiterhin berücksichtigt, daß im Leiter

$$\operatorname{div} \boldsymbol{H} = 0$$

ist, so erhält man für H die „Wellengleichung" in Leitern:

$$\Delta \boldsymbol{H} = \frac{4\pi\mu}{c^2\varrho} \cdot \dot{\boldsymbol{H}} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \cdot \ddot{\boldsymbol{H}}. \tag{1}$$

Wir setzen alle Vektoren proportional mit $e^{i\omega t}$ und außer durch diesen Faktor unabhängig von der Zeit, d. h. wir nehmen einen einfach harmonischen Heizstrom an ($\omega = 2\pi$ mal Frequenz). Die Z-Achse legen wir parallel der Spulenachse und setzen, entsprechend der obengenannten Voraussetzung:

$$\frac{\partial}{\partial Z} = 0.$$

Außerdem setzen wir eine Wellenlänge λ der verwendeten Heizstromfrequenz voraus, welche groß ist gegenüber allen Abmessungen der Heizvorrichtung. Demnach vernachlässigen wir ein Glied mit dem Faktor $\frac{\varepsilon\mu \cdot 4\pi^2}{\lambda^2}$ gegenüber einem mit dem Faktor $\frac{8\pi^2 \cdot \mu \cdot i}{c \cdot \varrho \cdot \lambda}$. Hierdurch schreibt sich die Gleichung (1):

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} = \alpha^2 \cdot i \cdot H. \tag{1'}$$

Dieses kommt hinaus auf eine Vernachlässigung des Verschiebungsstromes gegenüber dem Leitungsstrome. Bei Verwendung praktischer Einheiten (Volt, Ohm, Ampere) wird

$$\alpha^2 = \frac{4\pi\mu\omega}{\varrho} \cdot 10^{-9}. \tag{2}$$

Die Gleichung (1') schreibt sich durch Transformation auf Polarkoordinaten unter Berücksichtigung, daß $\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$ ist:

$$\frac{d^2 H}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dH}{dr} - \alpha^2 \cdot i \cdot H = 0. \tag{3}$$

Wir betrachten nun den zu heizenden Körper, der die Gestalt eines Vollzylinders haben möge. Dann lautet der Lösungsansatz von Gleichung (3)[1]):

$$\left\{ \begin{array}{l} H = (A + Bi) \cdot J_0(\alpha r \sqrt{-i}) \cdot e^{i\omega t}, \\ \text{oder} \\ H_1 \cdot e^{i\omega t} = (A + Bi) \cdot e^{i\omega t} (\operatorname{ber} \alpha r + i \operatorname{bei} \alpha r). \end{array} \right. \tag{4}$$

1) H. Lamb, Proc. London Mathematical Society 15. S. 188. 1884.

Das homogene Magnetfeld im Äther in der Heizspule habe die Stärke $H_0 \cdot e^{i\omega t}$. Dann sind A und B bestimmt durch die Forderung, daß die tangentielle Komponente der Feldstärke eine Grenzfläche zweier Medien stetig durchsetzt. Es gelten die Gleichungen:

$$(5) \qquad \begin{cases} A \operatorname{ber} \alpha a - B \operatorname{bei} \alpha a = H_0, \\ A \operatorname{bei} \alpha a + B \operatorname{ber} \alpha a = 0, \end{cases}$$

aus denen hervorgehen:

$$(6) \qquad A = \frac{H_0 \cdot \operatorname{ber} \alpha a}{\operatorname{ber}^2 \alpha a + \operatorname{bei}^2 \alpha a}; \quad B = \frac{-H_0 \operatorname{bei} \alpha a}{\operatorname{ber}^2 \alpha a + \operatorname{bei}^2 \alpha a}.$$

Die elektrischen Kreisströme in dem zu heizenden Körper haben die Dichte:

$$(7) \qquad |S| = \frac{c}{4\pi} \cdot \frac{dH_1}{dr} \cdot e^{i\omega t}.$$

Die Energie, welche auf 1 cm Länge des zu heizenden Körpers dissipiert wird, kann man auf drei Arten berechnen. Erstens mit Hilfe des Ausdrucks für die Joulesche Wärme:

$$Q = \int_0^a S^2 \cdot 2\pi r \cdot dr.$$

Diese Rechnung ist umständlich.

Zweitens erhält man die Energie, wenn man zunächst den gesamten magnetischen Fluß durch den zu heizenden Körper berechnet:

$$(8) \qquad \begin{cases} F = \mu \cdot \int_0^a H_1 \cdot 2\pi r \, dr, \\ F = \mu \cdot 2\pi \cdot (A + Bi) \cdot \frac{a}{\alpha} (\operatorname{bei}' \alpha a - i \operatorname{ber}' \alpha a). \end{cases}$$

Besitzt die Heizspule w Windungen pro Längeneinheit und ist die Gesamtlänge der Heizspule, sowie des Heizkörpers gleich L, so beträgt die in der Heizspule von dem zu heizenden Körper induzierte elektromotorische Kraft

$$(9) \qquad E = -\mathfrak{S}_1 \cdot w \cdot L \cdot \frac{dF}{dt} = -i \cdot \mathfrak{S}_1 \cdot \omega \cdot w \cdot L \cdot F,$$

wobei $\mathfrak{S}_1$ = Maßsystemkonstante.

Der reelle Teil dieses Ausdrucks stellt eine Spannung dar, die genau entgegengesetzte Phase besitzt wie die Feldstärke H_0. Da aber die Feldstärke H_0 die gleiche Phase besitzt wie der Gesamtstrom in der Heizspule[1]), so stellt dieser reelle Teil, multipliziert mit der Gesamtstromstärke I in der Heizspule, die in dem zu heizenden Körper dissipierte Joulesche Wärme dar. Wenn man beachtet, das für H_0 die Gleichung (1)

$$e^{i\omega t} \cdot H_0 = \frac{4\pi}{c} \cdot w \cdot I \cdot e^{i\omega t} \tag{10}$$

gilt, so findet man für die in dem zu heizenden Körper dissipierte Joulesche Wärme den Ausdruck:

$$Q = \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot a\,a \cdot \frac{\mathrm{ber}\,a\,a\,\mathrm{ber}'\,a\,a + \mathrm{bei}\,a\,a \cdot \mathrm{bei}'\,a\,a}{\mathrm{ber}^2\,a\,a + \mathrm{bei}^2\,a\,a}. \tag{11}$$

Hierbei bedeutet $\mathfrak{S}$ eine Konstante, abhängig von dem gewählten Maßsystem. Für praktische Einheiten wird:

$$\mathfrak{S} = \pi. \tag{12}$$

Der imaginäre Teil des Ausdrucks 9 ist in Phase 90° gegen den Heizspulenstrom verschoben. Durch I dividiert ergibt demnach dieser Teil die Reaktanzvermehrung der Heizspule durch die Einführung des zu heizenden Körpers:

$$X_h = \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot a\,a \cdot \frac{\mathrm{ber}\,a\,a \cdot \mathrm{bei}'\,a\,a - \mathrm{bei}\,a\,a\,\mathrm{ber}'\,a\,a}{\mathrm{ber}^2\,a\,a + \mathrm{bei}^2\,a\,a}. \tag{13}$$

Der Vorteil der zweitbenutzten Methode zur Berechnung der in dem zu heizenden Körper dissipierten Energie liegt demnach darin, daß man mit derselben zugleich die von dem zu heizenden Körper herrührende Reaktanzvermehrung der Heizspule erhält.

Drittens endlich kann man die in dem zu heizenden Körper dissipierte Energie erhalten aus dem Poyntingschen Satze:

$$Q = \frac{c}{4\pi} \cdot L \cdot \varrho \cdot \frac{\omega}{2\pi} \int_{t_0}^{t_0+\frac{2\pi}{\omega}} dt \cdot \int_0^{2\pi} \mathrm{Re}(\mathcal{S}_{r=a}) \cdot \mathrm{Re}(H_{r=a}) \cdot a\,d\varphi, \tag{14}$$

wobei $\mathrm{Re}(\mathcal{S})$ = reeller Teil von $\mathcal{S}$, usw.

---

1) A. Sommerfeld, Ann. d Phys. 15. S. 677. 1904.

Aus der Gleichung (7) erhält man:

$$\mathrm{Re}\,(S_{r=a}) = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \alpha \cdot [(A\,\mathrm{ber}'\,\alpha a - B\,\mathrm{bei}'\,\alpha a)\cos\omega t - (A\,\mathrm{bei}'\,\alpha a + B\,\mathrm{ber}'\,\alpha a)\sin\omega t],$$

und aus der Gleichung (10):

$$\mathrm{Re}\,(H_{r=a}) = \mathrm{Re}\,(H_0 \cdot e^{i\omega t}) = H_0 \cos\omega t.$$

Indem man nunmehr die Integration der Gleichung (14) durchführt, erhält man

$$Q = \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot \alpha a \cdot \frac{\mathrm{ber}\,\alpha a\,\mathrm{ber}'\,\alpha a + \mathrm{bei}\,\alpha a\,\mathrm{bei}'\,\alpha a}{\mathrm{ber}^2\,\alpha a + \mathrm{bei}^2\,\alpha a},$$

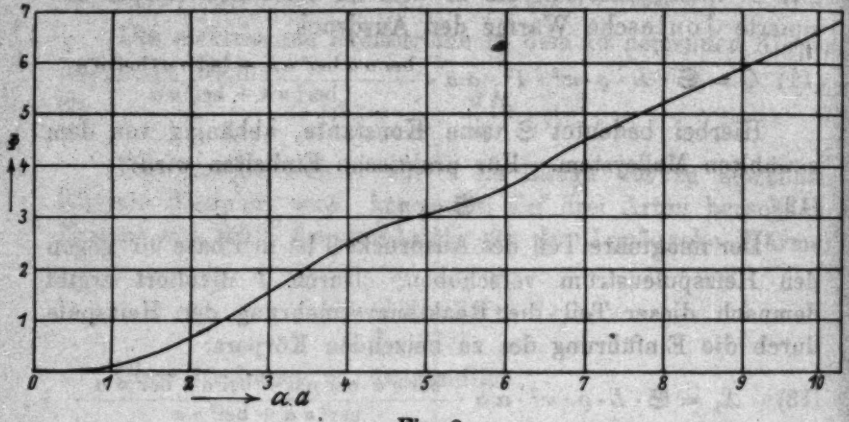


Fig. 2

wobei die Maßsystemkonstante $\mathfrak{S}$ der Gleichung (12) zu entnehmen ist. Der Verlauf der Funktion

$$(15) \qquad \Phi(\alpha a) = \alpha a \frac{\mathrm{ber}\,\alpha a\,\mathrm{ber}'\,\alpha a + \mathrm{bei}\,\alpha a\,\mathrm{bei}'\,\alpha a}{\mathrm{ber}^2\,\alpha a + \mathrm{bei}^2\,\alpha a}$$

ist in Fig. 2 gezeichnet. Es läßt sich leicht zeigen und ist aus der Figur zu ersehen, daß für große Werte des Argumentes αa die Funktion Φ in eine Gerade übergeht.

Nach dem Vorhergehenden sind die Verhältnisse in dem zu heizenden Körper völlig geklärt. Wir wenden uns nunmehr der Heizspule zu.

Der effektive Widerstand einer Spule nimmt bekanntlich bei steigender Frequenz erheblich zu. Für das Verhältnis des effektiven Wechselstromwiderstandes zum Gleichstromwider-

stand ein- und mehrlagig gewickelter kreiszylindrischer Spulen mit rundem oder rechteckigem Drahtquerschnitt sind von mehreren Autoren Näherungsformeln angegeben worden.[1]) Wir wählen diejenigen, welche Sommerfeld aufgestellt hat[2]) und die eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment in einem Schwingungsbereich von einigen Tausenden bis einige Millionen Perioden pro Sekunde gewährleisten.[3]) Bezeichnet man mit b den Halbmesser des runden Drahtquerschnittes der Heizspule und führt man eine Größe β ein vermittelst der Gleichung

$$\beta = 2\pi b \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \omega \cdot 10^{-9}}{\varrho_1}}, \tag{16}$$

wobei ϱ_1 = spezifischer Widerstand des Spulendrahtes, so ergibt sich für das Verhältnis des effektiven Wechselstromwiderstandes R zum Gleichstromwiderstand R_0 einer solchen Heizspule der Ausdruck[3])

$$\frac{R}{R_0} = 0{,}58 \cdot \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\sinh\beta + \sin\beta}{\cosh\beta - \cos\beta} + 0{,}42 = \psi(\beta). \tag{16'}$$

Bei einem Gesamtheizspulenstrome von I beträgt der Energiebedarf der Heizspule demnach:

$$W = R_0 \cdot \psi(\beta) \cdot I^2. \tag{17}$$

Der Verlauf der Funktion $\psi(\beta)$ ist aus der Fig. 3 zu ersehen. Von einem gewissen Werte des Argumentes β an geht ψ, wie man leicht aus der Gleichung (16) und aus Fig. 3 ersieht, über in eine Gerade.

In erster Annäherung, d. h. mit Vernachlässigung des Streuflusses, kann man für den Energieverbrauch der Heizspule mit dem zu heizenden Körper in ihrem Innern schreiben:

$$Q + W = R_0 \cdot \psi(\beta) \cdot I^2 + \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot I^2 \cdot \Phi(\alpha a).$$

Für den Nutzeffekt der ganzen Heizvorrichtung ergibt sich hiernach der Ausdruck

$$\eta = \frac{Q}{Q + W} = \frac{1}{1 + C \cdot \frac{\psi}{\Phi}}, \tag{18}$$

---

1) A. Esau, Ann. d. Phys. 34. S. 64. 1911.
2) A. Sommerfeld, a. a. O. S. 693.
3) A. Sommerfeld, a. a. O. S. 692.

wobei sich die Konstante C schreibt:

$$C = \frac{R_0}{3\pi \cdot 10^9 \cdot L \cdot w^3 \cdot \varrho}. \tag{19}$$

Für L ist die Länge des zu heizenden Körpers einzusetzen. Wie aus dem Ausdruck (18) hervorgeht, ist der Nutzeffekt von der Frequenz des Heizstromes nur abhängig durch den Quotienten

$$\frac{\psi(\beta)}{\Phi(\alpha a)}.$$

Für die Frequenz Null wird dieser Wert unendlich, ist also der Nutzeffekt gleich Null. Da bei steigender Frequenz $\psi(\beta)$

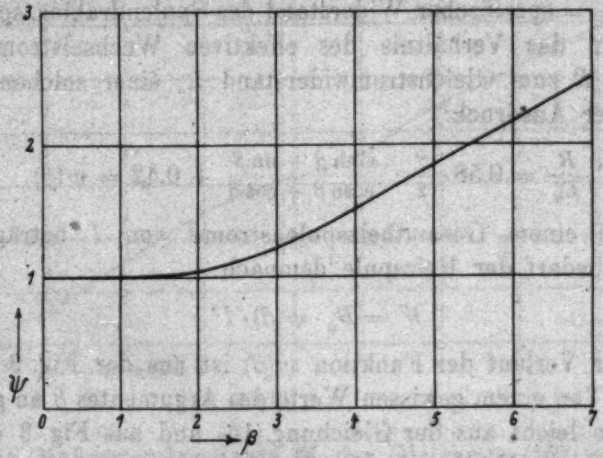


Fig. 3

in eine Gerade übergeht, ebenso wie die Funktion $\Phi(\alpha a)$, so nimmt der Quotient ψ/Φ bei steigender Frequenz immer mehr einen schließlich konstanten Endwert an.

Für einen besonderen Fall:

$$w = 2{,}64,$$
$$2b = 0{,}363\ [\text{cm}],$$
$$\varrho = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\ [\Omega \cdot \text{cm}],$$
$$\mu = 1,$$
$$2a = 10\ [\text{cm}],$$
$$L = 7{,}9\ [\text{cm}],$$
$$R_0 = 17{,}4 \cdot 10^{-3}\ [\Omega]$$

ist der Verlauf der Kurve für den Nutzeffekt in Fig. 4 gezeichnet.

Wie kaum erwähnt zu werden braucht, stimmt dieses Resultat qualitativ mit jenem, das andere Autoren[1]) gefunden haben, vollständig überein.

Für die Bemessung des Generators, welcher den Heizstrom liefern soll, ist nicht die von der Heizspule aufgenommene

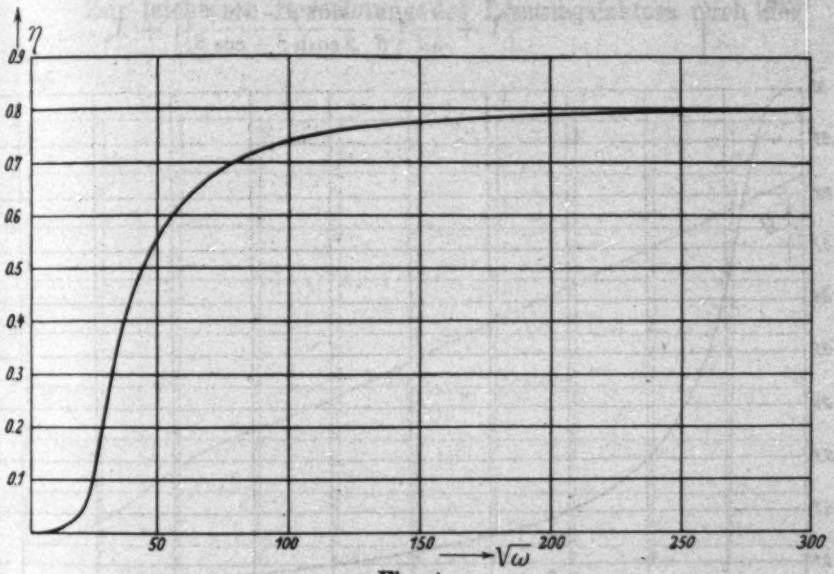


Fig. 4

Wirkleistung $Q + W$, sondern die „scheinbare" Leistung maßgebend, welche sich ergibt, wenn man den Heizspulenstrom multipliziert mit der an den Enden der Heizspule gemessenen Spannung. Diese letztere ist aber auch noch von der Reaktanz der Heizspule abhängig. Auf Grund der Theorie Sommerfelds ist von Coffin[2]) eine Formel abgeleitet worden für die Reaktanz kreiszylindrischer langer Spulen. Diese Formeln sind von Esau[3]) einer Korrektion unterzogen worden. Da sich aber mangels Beobachtungsmaterials die Richtigkeit dieser

1) C. R. Burch und N. R. Davis, a. a. O., S. 781.
2) Coffin, Proc. American Academy 41. S. 794. 1906.
3) A. Esau, Ann. d. Phys. 34. S. 76. 1911.

Korrektion für hohe Frequenzen noch nicht hat nachweisen lassen, werden wir die Coffinschen Formeln in ihrer ungeänderten Gestalt verwenden.

Die Heizspule habe die Länge L_1, der zu heizende Körper die Länge L. Dann gilt angenähert für die Reaktanz der Heizspule, in der sich der zu heizende Körper befindet, die Gleichung (9):

$$(20)\quad \left\{ \begin{array}{l} X_s = \vartheta \cdot (L_1 d^2 - L a^2) \cdot w^2 \cdot \omega \cdot \\ \qquad \left[1 + \frac{4b}{3d}\left(\frac{3}{\beta}\,\frac{\sinh\beta - \sin\beta}{\beta\cosh\beta - \cos\beta}\right)\right] + X_h . \end{array} \right.$$

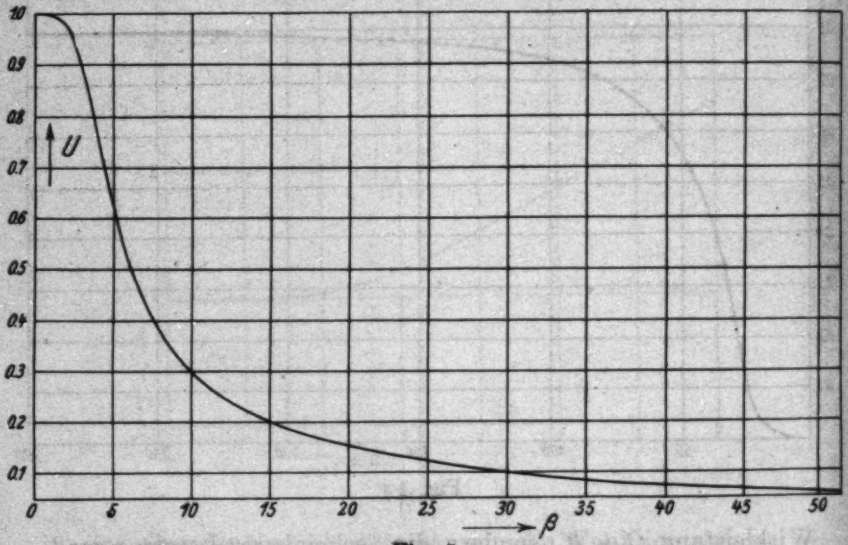


Fig. 5

Hierbei sind den Bezeichnungen w, a, b, β und X_h dieselben Bedeutungen zuzuschreiben wie im Vorhergehenden. Mit d ist, wie aus Fig. 1 ersichtlich, der Innenradius der Heizspule bezeichnet.

Die Maßsystemkonstante ϑ hat bei Verwendung praktischer Einheiten den Wert

$$(21)\qquad \vartheta = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-9} .$$

Der Verlauf der Funktion

$$U(\beta) = \frac{3}{\beta} \cdot \frac{\sinh\beta - \sin\beta}{\cosh\beta - \cos\beta}$$

ist der Fig. 5 zu entnehmen.

Für große Werte des Argumentes β geht diese Funktion immer mehr in eine Gerade über.

Der Leistungsfaktor $\cos\varphi$ der gesamten Heizvorrichtung ergibt sich aus dem Verhältnis des „Wirkwiderstandes" zum „Scheinwiderstand", ist also gleich:

$$\cos\varphi = \frac{R_0 \cdot \psi(\beta) + \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot \Phi(a\,a)}{\sqrt{(R_0 \cdot \psi + \mathfrak{S} \cdot L \cdot \varrho \cdot w^2 \cdot \Phi)^2 + X_1^2}}. \tag{22}$$

Zur leichteren Berechnung des Leistungsfaktors nach der

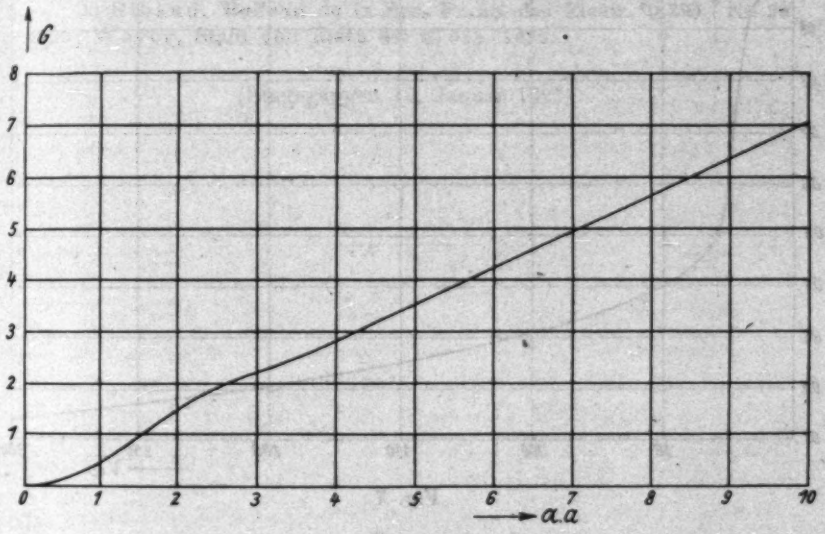


Fig. 6

Formel (22) ist in Fig. 6 noch die im Ausdruck (13) für X_1 auftretende Funktion

$$G(a\,a) = a\,a \cdot \frac{\mathrm{ber}\,a\,a \cdot \mathrm{bei}'\,a\,a - \mathrm{bei}\,a\,a \cdot \mathrm{ber}'\,a\,a}{\mathrm{ber}^2\,a\,a + \mathrm{bei}^2\,a\,a}$$

gezeichnet. Für einen bestimmten Fall, dessen Daten bereits teilweise bei der Nutzleistungskurve mitgeteilt sind, während die übrigen hier unten angegeben werden, ist der Verlauf der Kurve für $\cos\varphi$ in Fig. 7 veranschaulicht.

$$L_1 = 8\ [\mathrm{cm}],$$

$$d = 7{,}5\ [\mathrm{cm}].$$

Schon für eine Frequenz von 10000 Hertz wird der Leistungsfaktor sehr ungünstig, während dagegen für diese Frequenz bei den vorliegenden Verhältnissen der Nutzeffekt erst einen annehmbaren Wert erreicht. Aus diesen Gründen ist es klar, daß der Betrieb einer induktiven Heizvorrichtung ohne künstliche Phasenwinkelverbesserung, d. h. ohne Vor- bzw. Parallelschaltung eines Kondensators von geeigneter Größe zu sehr ungünstigen Resultaten führen muß. Der

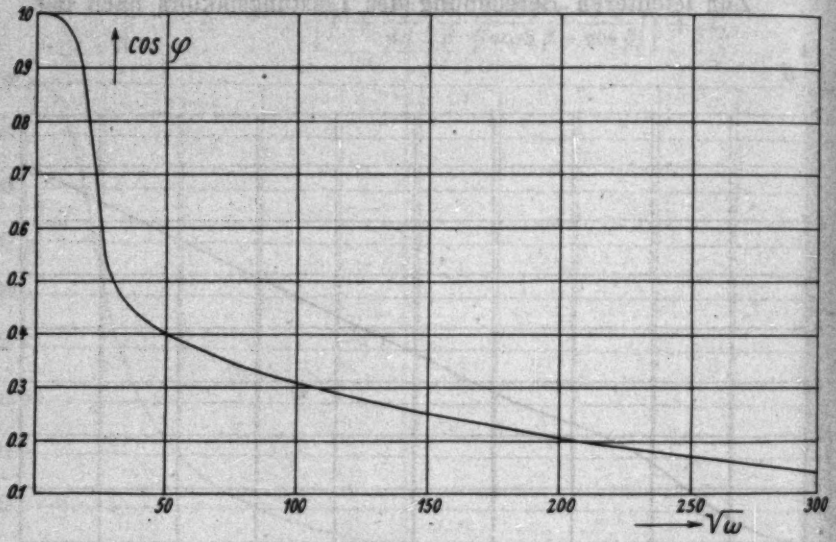


Fig. 7

Leistungsfaktor wird für den Generator am günstigsten, wenn die Heizvorrichtung und der Kondensator einen Schwingungskreis bilden, der auf die Generatorfrequenz abgestimmt ist, wobei die Kapazität K des Kondensators also derart gewählt wird, daß die Kreisfrequenz der Thomsonschen Formel

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{M \cdot K}} \tag{23}$$

genügt, wobei M die Gesamtselbstinduktion der Heizvorrichtung darstellt, also

$$M = \frac{X_1}{\omega}. \tag{24}$$

In der Tat ist auch in der Praxis eine nach diesen

Grundsätzen gebaute Heizvorrichtung mit Erfolg verwendet worden.[1])

Für das rege Interesse, das er an dieser Arbeit nahm, sowie für viele nützliche Winke bei der Fassung derselben bin ich Hrn. Prof. Dr. A. D. Fokker zu großem Danke verpflichtet.

Delft (Holland), Physikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 10. Januar 1927.

1) Ribaud, Bulletin de la Soc. Franç. des Electr. (4) 3. Nr. 29. 1923; Wever, Stahl und Eisen 46. S. 588. 1926.

(Eingegangen 19. Januar 1927)

3. *I. Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung;* von Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas[1])

Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektrischen Aufladung ist schon wiederholt gearbeitet worden. Barnett[2]) hat gezeigt, daß die Verfahren, mit denen man die Abhängigkeit vor ihm glaubte festgestellt zu haben, nicht einwandfrei arbeiten; Nebenerscheinungen (Abstoßung von der Gefäßwand, Apparatur usw.), die quantitativ nur schwer erfaßt werden können und somit auch die reine Abhängigkeit $\sigma = f(\varepsilon)$ nicht erkennen lassen, beeinträchtigen ihre Zuverlässigkeit. Barnett hat dann zusammen mit Merritt[3]) das Verfahren der Oberflächenwellenmessung benutzt, bei dem es möglich ist, die statische Abstoßung der Wellenberge in Rechnung zu setzen. Es ergab sich, daß die Oberflächenspannung einer Fläche durch eine Aufladung bis zu 30000 Volt innerhalb der Fehlergrenzen nicht verändert wird.

Die in der drittfolgenden Arbeit beschriebenen Versuche über die Grenzladungen, welche Flüssigkeits*tropfen* aufnehmen können, haben uns veranlaßt, zu untersuchen, ob etwa bei Tropfen eine immer stärkere elektrostatische Aufladung ε die Oberflächenspannung so weit zu ändern vermag, daß sie als Ursache ihrer Verkleinerung und schließlicher Zerstäubung mit in Betracht gezogen werden muß.

Es gelang uns, eine einfache Anordnung zu finden, die es gestattet, die Abhängigkeit $\sigma = f(\varepsilon)$ zu fixieren aus der Verminderung des Gewichtes eines Flüssigkeitstropfens, welcher

1) Herrn Prof. Dr. Hilpert danken wir für die gütige Überlassung der Hochspannungsanlage des Elektrotechnischen Instituts unserer Hochschule für die Messungen.

2) Phys. Rev. 6. S. 257. 1898.

3) Phys. Rev. 10. S. 65. 1900.

aus einer geladenen Kapillare tropft. Auch bei dieser Anordnung hat eine statische Abstoßung des Tropfens statt, welche ebenso wie die Verminderung der Oberflächenspannung eine Verminderung des Tropfengewichts veranlaßt. Jedoch ist die Apparatur derartig konstruiert, daß sich die Abstoßung in jedem Falle in Rechnung ziehen läßt und unter Berücksichtigung derselben die wahre Abhängigkeit $\sigma = f(\varepsilon)$ zu berechnen gestattet. — Diese Funktion wird also experimentell aufgenommen. Es zeigt sich, daß ihr Wert den Forderungen folgender Überlegungen entspricht.

Theorie

Es ist gefragt, wie sich die Oberflächenspannung σ eines kugelförmig gedachten Tropfens bei einer gewissen Ladungsdichte ε der Oberfläche ändert.

σ bedingt einen Normaldruck $n = \frac{2\sigma}{\varrho}$, dem der elektrostatische Druck $d = 2\pi\varepsilon^2$ entgegenwirkt. $n - d$ gibt den bei der Ladungsdichte ε *tatsächlich* herrschenden Normaldruck $n' = \frac{2\sigma}{\varrho} - 2\pi\varepsilon^2$.

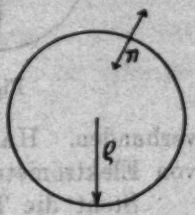


Fig. 1

Die wirksame Oberflächenspannung σ' ist nun stets mit dem tatsächlichen Normaldruck n' verknüpft durch die Beziehungen

$$n' = \frac{2\sigma'}{\varrho};$$

$$\sigma' = \frac{n' \cdot \varrho}{2} = \sigma - \pi\varrho\varepsilon^2;$$

(1) $$\sigma' = \sigma - \pi\varrho\varepsilon^2;$$

(σ' = durch ε veränderte Oberflächenspannung;
ϱ = Kugelradius;
ε = Ladungsdichte.)

Für irgendeine andere nicht kugelförmige Oberfläche wird eine entsprechende Beziehung in einfacher Weise erhalten, indem der Normaldruck als Produkt von Oberflächenspannung und Krümmungsmaß der Fläche angesetzt wird.

Nun läßt sich diese Beziehung nicht ohne weiteres prüfen, da immer eine Abstoßung — z. B. bei unserer Apparatur die Abstoßung der Tropfen von der Apparatur — den experi-

mentellen Befund stark beeinflußt. — Die Apparatur wurde deshalb *so* eingerichtet, daß die Abstoßungskraft sich bei jeder Messung exakt berechnen ließ.

Die Flüssigkeit (Quecksilber) tropfte aus einer Glaskapillare, die (wie Skizze zeigt) von einer Messingkugel vom Radius $R = 1{,}925$ cm umgeben war. Diese Anordnung definiert die Kapazität des Tropfens und läßt die Abstoßungskraft berechnen.

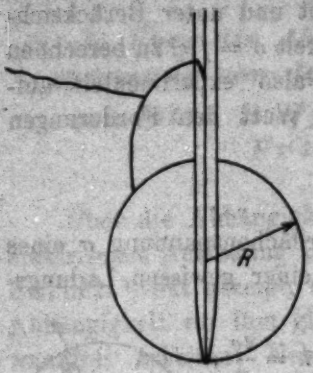


Fig. 2

Nach Maxwell[1]) ist die Kapazität einer kleinen Leiterkugel, die eine große Leiterkugel berührt:

$$C = \frac{r^2\pi^2}{6R},$$

wobei r der Radius der kleinen Kugel, R der Radius der großen Kugel ist. Die Messingkugel R, der Quecksilbertropfen r sind leitend verbunden. Harms[2]) benutzt diese Anordnung zur Messung von Elektrometer-Kapazitäten.

Steht die Tropfelektrode auf einer Spannung V Volt, so ergibt sich für die durchschnittliche Ladungsdichte ε des Tropfens beim Fallen:

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 r^3}{6R} \cdot \frac{V}{300} \cdot \frac{1}{4\pi r^3},$$

r wird aus dem Tropfengewicht ermittelt, ε ist also mit der Spannung bekannt.

Für die Abstoßung des Tropfens von der Apparatur ist lediglich die Abstoßung von der Messingkugel R in Rechnung zu setzen, die übrige Abstoßung ist zu vernachlässigen.

Berechnung der Abstoßung

Der Kreis mit dem Radius R entspricht der Messingkugel; der Radius des Quecksilbertropfens ist gegenüber der Messingkugel zu vernachlässigen, seine Ladung denken wir uns im Mittelpunkte Z konzentriert.

---

1) I. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität u. d. Magnetismus I (deutsch von B. Weinstein, 1883) S. 286.

2) Ann. d. Phys. 10. S. 828. 1903.

Betrachten wir ein Flächenelement dF, so gilt:

$$dF = dx \cdot dy = dx \cdot \varrho\, d\varphi$$

$$dF = dx \cdot d\varphi \sqrt{2Rx - x^2}\,.$$

Die Elektrizitätsmenge auf dF ist: $dE = dF \cdot \varepsilon_0$, wobei ε_0 die Flächendichte auf der großen Kugel bedeutet. Die Ab-

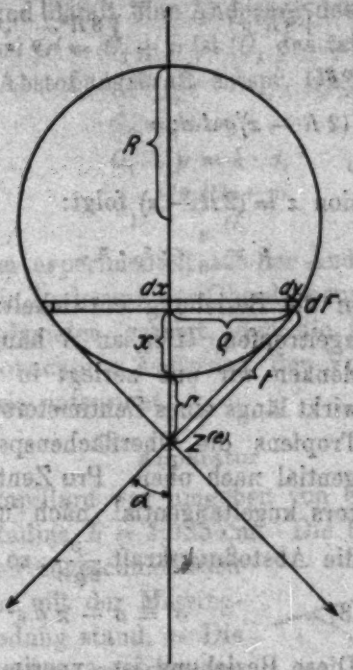


Fig. 3

stoßungskraft dp zwischen dE und e, der Ladung des Tropfens, in der Fallrichtung, ist:

$$dp = \frac{dF \cdot \varepsilon_0\, e \cdot \cos\alpha}{t^2} = \frac{dx \cdot d\varphi \cdot \sqrt{2Rx - x^2} \cdot \varepsilon_0\, e \cdot \cos\alpha}{t^2}$$

wobei

$$\cos\alpha = \frac{x + r}{t} \qquad t^2 = \varrho^2 + (x + r)^2;$$

daraus folgt:

$$dp = \frac{\sqrt{2Rx - x^2} \cdot \varepsilon_0\, e\,(x + r) \cdot dx \cdot d\varphi}{\sqrt{2Rx + 2rx + r^2}\,(2Rx + 2rx + r^2)},$$

somit für die Abstoßungskraft p (zwischen Kugel R und Tropfen r)

$$p = e\,\varepsilon_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{x=0}^{x=2R} \frac{(x+r)\sqrt{2Rx - x^2}\cdot dx \cdot d\varphi}{\sqrt{2Rx + 2rx + r^2}\,(2Rx + 2rx + r^2)};$$

r ist zu vernachlässigen gegenüber R.

$$p = e\,\varepsilon_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{x=0}^{x=2R} \frac{\sqrt{2Rx^3 - x^4}\cdot dx \cdot d\varphi}{\sqrt{8R^3x^3}} = \frac{e\cdot\varepsilon_0}{\sqrt{8R^3}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{x=0}^{x=2R} (2R-x)^{1/2}\,dx\cdot d\varphi$$

$$p = \frac{e\cdot\varepsilon_0\cdot 2\pi}{\sqrt{8R^3}} \cdot \int_{x=0}^{x=2R} (2R - x)^{1/2}\,dx;$$

mit der Substitution $z = (2R - x)$ folgt:

$$p = \frac{4}{3}\, e\cdot\varepsilon_0\cdot\pi. \tag{2}$$

Es war oben die Beziehung entwickelt: $\sigma' = \sigma - \pi\rho\varepsilon^2$ für den freien Kugeltropfen. Den an R hängenden Tropfen ρ denken wir uns zerlegt in 2 Hälften; dann wirkt längs eines Zentimeters des Äquators des Tropfens die Oberflächenspannung kugeltangential nach oben. Pro Zentimeter des Äquators kugeltangential nach unten wirkt aber die Abstoßungskraft $\frac{p}{2\rho\pi}$, so daß wir erhalten:

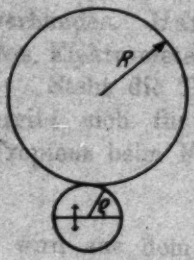


Fig. 4

$$\sigma' = \sigma - \pi\rho\varepsilon^2 - \frac{p}{2\rho\pi}. \tag{3}$$

Diese Beziehung ist experimentell zu prüfen.

Experimentelles

Das Lohnsteinsche Gesetz[1]) gibt für Tropfenbildung eine Beziehung zwischen Tropfengewicht und Oberflächenspannung

$$G = 2\pi r\sigma\cdot f\left(\frac{r}{a}\right)^{2}).$$

Bei praktischen Versuchen ist $f\left(\frac{r}{a}\right)$ konstant, so daß mit hinreichender Genauigkeit das Tatesche Gesetz erfüllt ist:

$$G = k\cdot r\cdot\sigma, \tag{4}$$

1) Ann. d. Phys. 20. S. 237. 1906.

2) r Radius der Tropfkapillare; a ist definiert durch die Gleichung $\sigma = \frac{1}{4}a^2\cdot s$, wobei s das spez. Gewicht der Flüssigkeit ist.

wobei k eine Konstante darstellt. Die folgenden Betrachtungen werden mit dem Tateschen Gesetz weitergeführt, welches bei gleichem Kapillarradius besagt: $G = k \cdot \sigma$.

Fällt aus einer Kapillare ein Tropfen und ist die Oberflächenspannung ohne Aufladung σ_0, so gilt für das Tropfengewicht ohne Aufladung: $G_0 = k \cdot \sigma_0$.

Wird aufgeladen, so tritt eine Änderung der Oberflächenspannung ein, und damit eine Änderung des Tropfengewichtes: $G' = k \cdot \sigma_1$, wobei $G' = G_1 + p$ ist (G_1 das tatsächliche Tropfengewicht, p die Abstoßungskraft entspr. Gl. 2)

$$G_0 = k \cdot \sigma_0$$

$$G_1 + p = k \cdot \sigma_1$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0 (G_1 + p)}{G_0} . \tag{5}$$

Somit kann man experimentell aus der Änderung des Tropfengewichtes auf die Änderung der Oberflächenspannung schließen. Es wird im folgenden gezeigt, daß die für Quecksilber bis 31000 Volt beobachtete Änderung der Voraussage der entwickelten Theorie entspricht.

Apparatur

Die Tropfkapillare war umgeben von einer Hohlkugel aus Messing vom Radius $R = 1{,}925$ cm. Die Stromzuführung erfolgte durch einen eingeschmolzenen Platindraht, der mit der Messingkugel in Verbindung stand. — Die einem Transformator entnommene Hochspannung wurde mit Glühkathodenrohr gleichgerichtet unter Parallelschalten einer Kapazität von 6000 cm. Der negative Pol war geerdet.

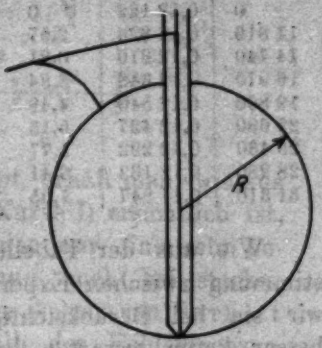


Fig. 5

Die Tropfen wurden in einen Erlenmeyer, etwa 40 cm von der Tropfenelektrode entfernt, aufgefangen und 40 oder mehr Tropfen zur Bestimmung des Tropfenradius verwendet. Die Spannungsmessung geschah über einen Niederspannungstransformator mit einem Wechselstrom-Voltmeter.

Der Radius der Messingkugel R war möglichst klein zu wählen, um die Abstoßungskräfte nach Möglichkeit zu beschränken. Zunächst war es notwendig, festzustellen, ob die Größe der bei unseren Tropfversuchen benutzten, über die Tropfkapillare geschalteten Messingkugel ausreichte, um bei den verwendeten Spannungen mit der verwendeten Maxwellschen Formel gültige Werte für die Tropfenkapazität zu erhalten. Die Formel ist nur dann anwendbar, wenn das Verhältnis von Tropfenradius zu Kugelradius hinreichend klein ist.

Mit einem Elektrometer wurden unter Einhaltung geeigneter Vorsichtsmaßregeln (siehe nächste Arbeit) die von dem Tropfen transportierten Elektrizitätsmengen gemessen. Hierbei ergab sich, daß der Maxwellsche Ansatz sich für die Kapazitätsbestimmungen der Tropfen bei unseren apparativen Maßen ($R = 1{,}925$ cm) gut verwenden läßt.

Resultate

Die Resultate, die mit Quecksilber erzielt wurden, sind aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Spannung	Tropfenradius in cm	ε in E.S.E. pro cm³	σ' in % von σ_0 ber. nach Gl. (5)	σ in % von σ_0 nach Gl. (3)	σ' in % von σ_0 ber. nach Gl. (1) (ohne Abstoßung)
0	0,13 122	0	100	100	100
11 810	0,12 824	2,57	96,12	98,73	99,53
14 140	0,12 810	3,21	97,35	98,02	99,25
16 970	0,12 648	3,84	95,5	97,19	98,92
19 800	0,12 540	4,49	95,36	96,18	98,55
22 630	0,12 427	5,13	95,31	95,08	98,12
25 460	0,12 292	5,77	95,04	93,84	97,64
28 280	0,12 133	6,41	94,48	92,50	97,13
31 810	0,11 947	7,05	93,6	91,6	96,58

Wie aus der Tabelle zu erkennen, liegt eine Übereinstimmung zwischen Experiment (Tate) und Theorie vor, wie wir sie bei Berücksichtigung der Fehlermöglichkeiten viel besser kaum erwarten konnten. Die Abweichungen dürften ihre Erklärung darin finden, daß die Tropfen, nicht wie angenommen, völlige Kugeln sind, daß somit Differenzen zwischen tatsächlicher und berechneter Abstoßungskraft auftreten, daß ferner das Tatesche Gesetz bei veränderlicher Oberflächenspannung nur mit großer Annäherung Gültigkeit besitzt. —

Die exakte Lohnsteinsche Beziehung einzuführen, ist indessen nicht möglich, weil darin eine Funktion von σ auftritt, die nicht elementar darstellbar ist.

Unter diesen Umständen kann wohl die Übereinstimmung in den erhaltenen Werten befriedigend genannt werden. Es ist daraus zu schließen, daß der theoretische Ansatz in ausreichender Weise die Abhängigkeit von der elektrischen Aufladung ausdrückt. — Für eine frei schwebende *Quecksilberkugel, die keiner Abstoßungskraft unterliegt*, erhält man, wie aus vorstehender graphischer Darstellung (Kurve I) ersichtlich ist, aus der Beziehung (1) $\sigma' = \sigma - \pi \rho \varepsilon^2$ also nur eine sehr geringe Abnahme der Oberflächenspannung auch bei starker Aufladung. Dies macht das Resultat der Arbeit von Barnett und Merritt[1]) erklärlich, die innerhalb der Fehlergrenzen *keine* Veränderungen der Oberflächenspannung bei Aufladung der Oberfläche festgestellt haben (s. Tab. S. 72).

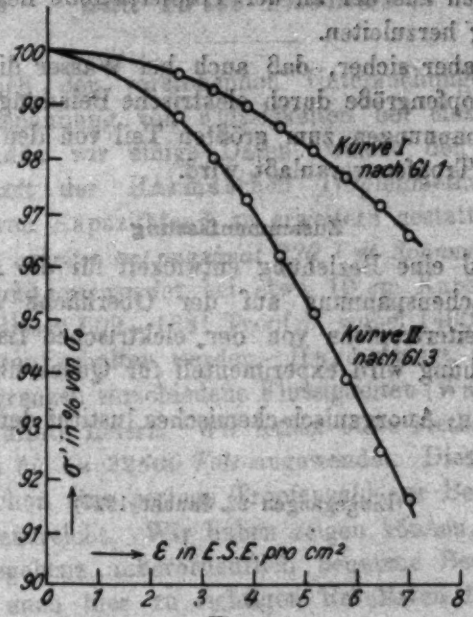


Fig. 6

Für eine Quecksilberkugel, auf welche eine Abstoßungskraft wirkt, gilt aber unsere Gl. (3). Die durch sie definierte

1) E. A. Barnett und E. Merritt, Phys. Rev. 10. S. 65. 1900.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Ladungsdichte im Augenblick des Abfallens bringt für die Maße unserer Apparatur Kurve II zum Ausdruck.

Verwendet man an Stelle von Quecksilber als tropfende Flüssigkeit Wasser, so findet man beträchtliche Differenzen zwischen der nach Gl. (5) aus den Versuchen berechneten und der aus Gl. (3) theoretisch herzuleitenden Oberflächenspannung. Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit, die Ladung ε der Wassertropfen aus der an der Tropfelektrode liegenden Spannung richtig herzuleiten.

Es ist aber sicher, daß auch bei Wasser die Verminderung der Tropfengröße durch elektrische Beladung bei ziemlich niedrigen Spannungen zum größten Teil von den Abstoßungskräften am Tropfen veranlaßt wird.

Zusammenfassung

Es wird eine Beziehung entwickelt für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung auf der Oberfläche eines kugelförmigen Leitertropfens von der elektrischen Ladungsdichte. Diese Beziehung wird experimentell für Quecksilber bestätigt.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 22. Januar 1927)

4. *II. Beitrag zur Bestimmung von Elektrometerkapazitäten nach der Tropfenmethode von Harms;* von *Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas*[1])

Anläßlich der vorstehenden Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bei elektrischer Aufladung fanden wir einige Daten, welche den Bereich der Brauchbarkeit der Harmsschen Tropfenmethode zur Bestimmung von Kapazitäten[2]) zu erweitern gestatten.

Harms arbeitet mit maximal 220 Volt Spannung der Tropfelektrode und verwendet bei etwa 10 cm Kapazität zur Bestimmung dieser 602—1381 Tropfen, wobei 1400 Tropfen etwa in 18 Minuten erhalten werden. Harms zeigt, daß innerhalb der Fehlergrenzen verschiedene Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol) gleiche Resultate liefern. Wir haben diese Methode bei *hohen Spannungen bis zu 22600 Volt* angewendet. Dies hat den Vorteil, daß schon eine geringe Tropfenzahl zur Bestimmung der Kapazität ausreicht. Wir haben zeigen können, daß die von Harms gegebene außerordentlich bequeme Bestimmung der Kapazität auch hier zu richtigen Resultaten führt. In Anbetracht der Bedeutung der Methode dürfte es angebracht sein, daß wir unsere Erfahrungen mitteilen.

Unsere Bestimmungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Das mit einem Auffanggefäß versehene Wulfsche Quarzfadenelektrometer, in dem zur möglichsten Beseitigung von Lenardeffekt eine Auffangbürste aus Eisendraht steckte, war mit einem engmaschigen, mit der Erdung des Elektrometers verbundenen Drahtkorbe umgeben, der oben einen über

1) Hrn. Professor Dr. Ing. G. Hilpert, dem Direktor des Elektrotechnischen Instituts der Techn. Hochschule Breslau, danken wir für die gütige Überlassung der Hochspannungsanlage des genannten Institutes für unsere Messungen.

2) Ann. d. Phys. 10. S. 816. 1903.

der Auffangkugel befindlichen kreisrunden Ausschnitt trug. Die Ränder des Ausschnittes waren zur Vermeidung von Spitzenwirkungen der Drahtendungen des Geflechtes mit einem eingelöteten Kupferdraht ausgefüttert und außerdem mit einer Gummiisolation versehen. Ein Durchgriff des elektrischen Feldes R auf das Elektrometer wurde bei dieser Anordnung vermieden. Es genügten 5—10 Quecksilbertropfen zu einer

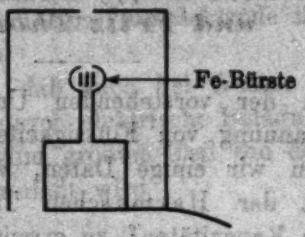


Fig. 1

hinreichend großen Aufladung des Meßinstrumentes. Die Aufladung der Tropfen geschah genau nach der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Weise. Der Elektrizitätsverlust auch bei den benutzten hohen Spannungen auf dem Fallweg war minimal:

16 cm Fallweg, gemessene Ladung: 0,3348 E.S.E. der Menge
27 „ „ „ „ „ : 0,3410 „ „ „

Elektrizitätsverluste vom Elektrometer waren wegen der geringen Dauer der Versuche (etwa 30 Sekunden) zu vernachlässigen. Die Verwendung von niedriger Spannung wie bei Harms war bei unserem Elektrometer ausgeschlossen, da der Verlust bei längerer Versuchsdauer zu groß war, wie aus dem Kurvenbilde Fig. 2 zu ersehen ist. — Die Verwendung von hohen Spannungen beseitigt außerdem durch Lenardeffekt bedingte Fehler, die bei größer Tropfenzahl auch bei Anwendung von Auffangbürsten nicht vollständig zu vermeiden sind.

Bezüglich des Lenardeffektes haben wir festgestellt, daß das Elektrometer beim Einfallen von gleicher Tropfenzahl gleicher Größe, von gleicher Spannung fallend, verschiedene Ausschläge anzeigen kann. Ungeladenes Quecksilber lädt negativ auf, kräftiger bei leerem Auffanggefäß und größerem Fallweg, weil dadurch die Heftigkeit des Zerschlagens zunimmt. Auch führt rasche Tropfenfolge bei gefülltem Auffanggefäß zu

Ladungen, weil dadurch das Quecksilber darin in Bewegung gesetzt wird. Die von uns zur Vermeidung von Lenardeffekt benutzten Bürsten aus Eisendraht gaben bei zunächst positiver und dann negativer Aufladung gleich großer Quecksilbertropfen auch immer noch Werte für die Elektrometeraufladungen, die bei größerer Tropfenzahl (84 Tropfen) um ein Geringes differierten.

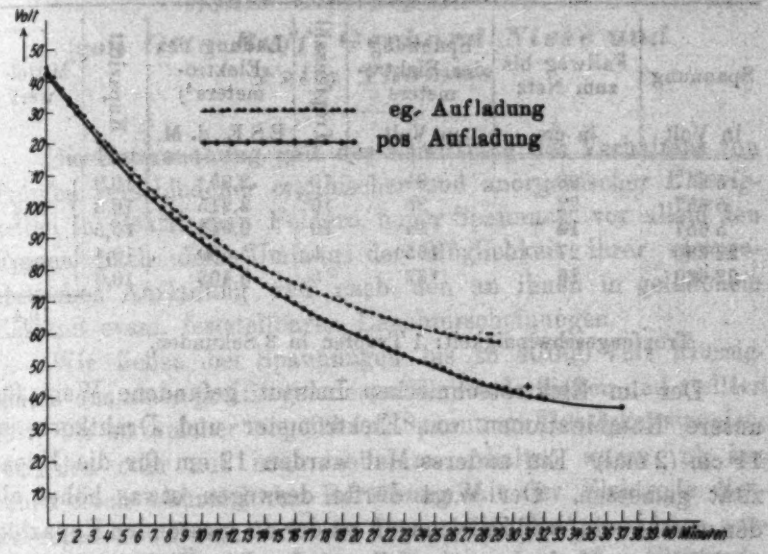


Fig. 2

Ausdrücklich weisen wir darauf hin, daß bei hohen Spannungen nur Quecksilber zu verwenden ist. Wasser liefert bei hohen Spannungen prinzipiell andere Werte, da die von Harms benutzte, zunächst nur für Leiter erster Klasse geltende Maxwellsche Beziehung[1]) eine zu große Ladung errechnet. So finden wir z. B. für einen Wassertropfen

Spannung	Ladung nach Maxwell	im Elektrometer gemessen
5 660	0,5773 E.S.E. d. Menge	0,2026 E.S.E. d. Menge
11 310	0,6717 „ „ „	0,4013 „ „ „

1) I. C. Maxwell, Lehrbuch d Elektrizität und des Magnetismus I (deutsch von B. Weinstein, 1883) S. 286.

Für Quecksilber gilt, wie schon bemerkt, die Maxwellsche Beziehung und liefert auch bei diesen Spannungen für die Kapazität Werte, wie sie auch nach einer am Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau neu gefundenen Methode erhalten wurden, welche demnächst veröffentlicht werden soll. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Kapazitätsbestimmungen.

Spannung in Volt	Fallweg bis zum Netz in cm	Spannung des Elektrometers in Volt	Tropfenzahl	Ladung des Elektrometers[1] E.S.E. d. M.	Kapazität	Mittelwert
5 657	38	81	10	2,95	10,9	
5 657	22	85	10	2,915	10,3	10,6
5 657	14	84	10	2,945	10,5	
22 630	27	165	5	5,560	10,4	10,2
22 630	16	162	5	5,405	10,0	
						10,4

Tropfengeschwindigkeit: 1 Tropfen in 3 Sekunden.

Der im Elektrotechnischen Institut gefundene Wert für unsere Kombinationen von Elektrometer und Drahtkorb ist 11 cm (2 mal). Ein anderes Mal wurden 12 cm für die Kapazität gemessen. Der Wert dürfte deswegen etwas höher als der unsere sein, weil Zuleitungen zu der zu messenden Kapazität nach dieser Methode notwendig sind. Die Übereinstimmung kann daher als sehr befriedigend bezeichnet werden und beweist die Brauchbarkeit unserer Kapazitätsmessungen.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

1) Nach der Maxwellschen Gleichung berechnet.

(Eingegangen 22. Januar 1927)

5. *III. Verhalten von Tropfen und Tropfelektroden in elektrischen Feldern hoher Gleichspannung;*

von Otto Ruff, Gerhard Niese und Fritz Thomas

Die Untersuchung galt der Ermittlung des Verhaltens von Tropfen verschiedener organischer und anorganischer Flüssigkeiten in elektrischen Feldern hoher Spannung, vor allem den Fragen nach dem Umfang der Möglichkeit ihrer elektrostatischen Aufladung und nach den an ihnen in geladenem Zustand event. feststellbaren Leuchterscheinungen.

Wir ließen bei Spannungen bis zu 40000 Volt Flüssigkeiten aus einer positiv geladenen Elektrode fließen und stellten fest, bis zu welcher ungefähren Spannung Flüssigkeitstropfen, -strahlen oder nur noch -nebel zu erhalten waren, ob aus ihnen noch während der Berührung mit der Elektrode Entladungen mit Büschellicht in die umgebende Atmosphäre austraten, und ob sie nach ihrer Loslösung von der Elektrode, sei es beim Durchfallen der Atmosphäre, sei es beim Einfallen in flüssige Luft ein Leuchten zeigten.

Der Widerstand, welchen die verschiedenen Stoffe der *Zerstäubung* entgegenstellen, ist in der Nummernfolge der Tabellen (S. 632—635) ungefähr festgehalten. Man sieht, es sind nur die flüssigen Metalle und ihre Legierungen, deren Tropfen an der Elektode hängend eine Aufladung über 40000 Volt hinaus gestatten. Fast alle übrigen Flüssigkeiten können schon bei 20 KV die Kapillare der Elektrode nur noch als feine Flüssigkeitsstrahlen oder als mehr oder weniger grob disperse Nebel verlassen. Die Spannung des Kraftfeldes, bei welcher eine Zerstäubung der Flüssigkeiten eintritt, ist verschieden, und unter anderem auch von ihrer Zähigkeit und Oberflächenspannung abhängig. Flüssigkeiten mit geringer Zähigkeit und Oberflächenspannung werden leichter zerstäubt

Tabelle

Substanz	Temp.	Beschaffenheit der Flüssigkeiten bis 20 KV	bis 29 KV	40 KV	Büschellicht
1. Monochloressigsäure	130°	Nebel	—	—	—
2. Anilin . . .	20°	Zerstäubung	—	—	—
3. Diphenylamin . . .	120°	Nebelbildung	—	—	—
4. Naphthylamin	185°	feinste Zerstäubung	—	—	—
5. Äthylbenzoat	20°	völliges Versprühen	—	—	—
6. Salycilsaures Phenyl	80°	feines Versprühen	—	—	—
7. Wasser . .	20°	von 15800 V bis 30 KV feiner Strahl		zerstäubt in größ. Partik.	schwach
8. Natronlauge 40%	20°	—	—	keine Tropfbild. zerst. in Partikelchen	—
9. H_2SO_4 10%	20°	—	—	do.	—
10. Wasserglas konz.	20°	—	feiner Strahl	Zerst. nach allen Seiten in größ. Partik.	—
11. Rohrzuck.-lös., konz.?	20°	-	dünner Strahl auch bei hoher Spannung		—
12. Gelatinelösung . . .	30°	—	dünner Strahl	größ. Partik.	—
	45°	—	do.	völliges Zerst.	—
13. Dextrinlsg.	19°	feiner Strahl	—	völliges Zerst.	sehr stark
14. Acetylentetrabromid	20°	dünner Strahl	—	Versprühen	—
15. Kolophoniumlsg. in Benzol . .	20°	—	dünner Strahl	—	schwach
16. Paraffinöl	20°	bei 14000 V stoßweiser Strahl, über 16 KV Strahl	—	größ. Partik.	kräftig
17. Petroleum	20°	—	dünner Strahl	erst grobe, d. feine Zerst.	mittel
18. Naphthalin	120°	—	völliges Zerstäuben	—	—
19. Phenanthren	180°	—	starke Zerstäubung zu Nebel		stark
20. Paraffin fest	126°	—	feiner Strahl	größ. Partik.	*kein* B.
21. Firnis . . .	20°	—	dünner Strahl	völliges Zerst.	mittel
22. Olivenöl . .	19°	—	völlige Zerst.	—	sehr stark

1) Stärke gab bei der Temperatur der flüssigen Luft, optisch angeregt, handlung ein kaum sichtbares Leuchten. Demnach scheint die Molekülgröße

Tabelle

Phosphoreszenz beim Einfallen in flüssige Luft		Siedepunkt	Oberflächenspann. α und Zähigkeit η in CGS-Einheiten		Dielektr. Konst.	Spez. Gew.
Intensität	Farbe		η	α		
sehr schwach	—	185°	—	etwa 28	20	1,358
schwach	blau	184°	0,04467	43,5	7,3	1,022
sehr stark	grün	302°	—	etwa 31,5	—	1,158
kaum merkb.	—	306°	—	—	—	1,061
stark	blau	218°	0,02242	34,1	6,0	1,047
—	—	163°	—	38	—	—
—	—	100°	0,01032	72,0	80	1
—	—	—	—	104	—	—
—	—	—	—	73	—	—
schwach [1])	blau	—	—	78	—	—
schwach	blau	—	—	78	—	—
sehr stark	blau	—	—	—	—	—
sehr stark	blau					
mittel	grün	—	—	—	—	1,028
mittel	grün-blau	—	0,009686	47,5	7,1	—
—	—	—	—	—	2,5	—
kräftig	hellblau	—	1,018	etwa 30 (?)	2	—
schwach	grün	150–300°	—	etwa 25	2,12	—
mittel	weiß	218°	—	28	2,7	1,145
—	—	340°	—	—	—	1,063
stark	hellblau	—	—	—	2,1	—
schwach	weiß	—	—	—	—	—
sehr schwach	—	—	—	33	—	—

äußerst starke hellblaue Phosphoreszenz, Traubenzucker bei der gleichen Be-
von bedeutendem Einflusse auf derartige Phosphoreszenzerscheinungen zu sein.

Tabelle (Fortsetzung)

Substanz	Temp.	Beschaffenheit der Flüssigkeiten			Büschellicht
		bis 20 KV	bis 29 KV	40 KV	
23. Terpentinöl	20°	—	feines Verspr.	—	stark
24. Maschin.-Öl	20°	—	sehr leichtes Zerstäuben	—	stark
25. Phenol . . .	100°	—	sehr kräftiges Versprühen	—	—
26. Leinöl . . .	20°	—	kleine, schräg heraus-spritz. Partikelchen		schwach
27. Kokosfett .	120°	—	feiner Strahl	völliges Zerst.	stark
28. Stearinsäure	120°	—	Strahl	Zerst. in gröb. Partikelchen	—
29. Rizinusöl .	20°	beischwacher Ladg. Tropfen	feiner Strahl auch bei stärkster Spannung		stark
30. do.	180°	—	—	dünner Strahl	stark
31. Wachs . . .	140°	—	feiner Strahl, auch bei höchster Spannung		stark
32. Glycerin .	20°	17 KV stoßweise Strahl	21 KV dauernd. Strahl, der sich zerteilt	sehr dünner Strahl und Partikelchen	stark
33. Wood sche Legierung	100°	—	keine Zerstäubung	—	—
34. Quecksilber	20°	—	do.	—	—
35. Natrium-amalgam .	18°	Zerstäubung nicht bemerkbar			sehr schwach
36. Kalium-amalg. $^1/_2$ %	19°	do.			do.
37. Kalium-natrium . .	20°	do.			—

als solche mit wesentlich größerer. Die elektrische Aufladung ändert die Oberflächenspannung aber nur in äußerst geringfügigem Maße (vgl. Arbeit I). Die Verkleinerung der Tropfen mit zunehmender Spannung wird weniger durch den in den Tropfen nach außen wirkenden elektrostatischen Druck als durch die abstoßenden Kräfte zwischen der Apparatur und der Flüssigkeit an der Wandung der Kapillare veranlaßt. Geringe Unregelmäßigkeiten an deren Oberfläche oder am Tropfen veranlassen die Ausbildung von Orten stärkerer und schwächerer Aufladung und leiten die Zerstäubung ein. Die Ansammlung größerer Ladungen auf den Tropfen wird dadurch außerordentlich erschwert.

Tabelle (Fortsetzung)

Phosphoreszenz beim Einfallen in flüssige Luft		Siedepunkt	Oberflächenspann. α und Zähigkeit η in CGS-Einheiten		Dielektr. Konst.	Spez. Gew.
Intensität	Farbe		η	α		
schwach	—	156°	0,01487	—	2,25	0,858
schwach	—	über 300°	—	—	—	—
mittel	grün-blau	181°	0,12744	31	9,7	1,060
—	—	—	—	33	—	—
—	—	—	—	—	—	—
schwach	—	etwa 280°	—	—	—	0,941
stark	grün-gelb	etwa 250°	10,272	36	4,62	—
—	—	—	—	—	—	—
mittel	—	—	—	—	4,75	—
stark	blau	290°	10,69	64,5	25,4	1,26
—	—	—	—	etwa 350	—	—
—	—	—	—	etwa 490	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

Der geringe Einfluß der Aufladung auf die Oberflächenspannung ist die Ursache auch dafür, daß bei Lösungen schwer flüchtiger Stoffe durch die elektrische Zerstäubung deren Konzentration nicht wesentlich geändert wird.

Es enthielt z. B. eine Lösung von Kolophonium in Benzol vor der Zerstäubung 2,0257 und danach 2,0857 g in 5 ccm — oder eine Lösung von Wasserglas vor der Zerstäubung 1,0916 und danach 1,1029 g SiO_2 in 5 ccm.

Die geringfügige Änderung der Konzentrationen (2,8 bzw. 1 Proz.) findet eine zureichende Erklärung in der gewöhnlichen Verdampfung des feinen Strahls während seines Durchfallens durch die Atmosphäre.

An der Mündung der Kapillare beobachteten wir zumeist ein *Büschellicht.* Es war besonders stark beim Glycerin, Wachs, den fetten Ölen, Phenanthren, Phenylsalicylat und bei der Dextrinlösung. Ihm zumeist parallel ging die *Phosphoreszenz*[1]), welche die geladenen Flüssigkeitsteilchen beim Einfallen in flüssiger Luft zeigten; jedoch haben wir dieselben Phosphoreszenzen bei den gleichen Stoffen auch im nicht geladenen Zustand festgestellt, nachdem wir diese in flüssiger Luft durch ultraviolettes Licht angeregt hatten.

Nur die *NaK-Legierung* von eutektischer Zusammensetzung zeigte ein besonderes Verhalten. Bei geeigneten Versuchsbedingungen wurden Tröpfchen erhalten, welche nach dem Abreißen von der Anode während ihres Fluges durch die Wasserstoffatmosphäre *intensiv gelb leuchteten* und bei geeigneter Tropfenfolge „perlschnurartig" aneinander gereiht waren. Das Leuchten war abhängig vom Druck des Gases; es verschwand, wenn der Druck den *einer* Atmosphäre wesentlich überschritt. Der Umstand spricht insofern für eine Anregung oder Ionisierung der Metalltropfen, als eine solche um so rascher verschwinden muß, je höher der Druck des umgebenden Gases ist.

Über eine ähnliche Erscheinung bei Wolfram, die aber unter ganz anderen Versuchsbedingungen beobachtet wurde, berichtet die Technische Rundschau Bern, Nr. 44 vom 4. Nov. 1925[2]): „In einem mit Argon gefüllten Wolframglühkathodenrohre gaben einzelne abgesplitterte Wolframteilchen Veranlassung zur Bildung glänzender blauer Blitze, deren Spektrum die Wolframlinien zeigte. Diese Erscheinung verschwand bald und hinterließ ein gelbes Leuchten, das bei magnetischer Beeinflussung goldgelbe Kügelchen verschiedener Größe ergab." — Einzelheiten sind aus dem kurzen, etwas unklaren Bericht des Radioamateurs nicht zu ersehen. Wir möchten bemerken, daß wir entsprechende blaue Blitze in einem Wolframglühkathodenrohre mit reinem Stickstoff bei 3 mm Druck beobachtet haben. Wir überzeugten uns, daß eine der Ursachen hierfür die Gegenwart von Quecksilberdampf im Rohr war.

1) Ausnahmen z. B. bei den Versuchen 21, 22 u. 23.

2) Ref. im Radioamateur, Johner, Merkwürdige Erscheinungen bei Kathodenröhren; Heft 13, S. 259. 26. März 1926.

Im übrigen muß dahingestellt bleiben, ob jene goldgelben Kügelchen nicht losgeschleuderte Teilchen glühenden Wolframs waren, wie wir sie stets bei stärkerer Heizung von Wolfram-Glühkathoden erhalten haben; gewöhnlich war nach dieser Erscheinung der Wolframdraht durchgebrannt.

Apparatur: Aus Fig. 1 ersichtlich.

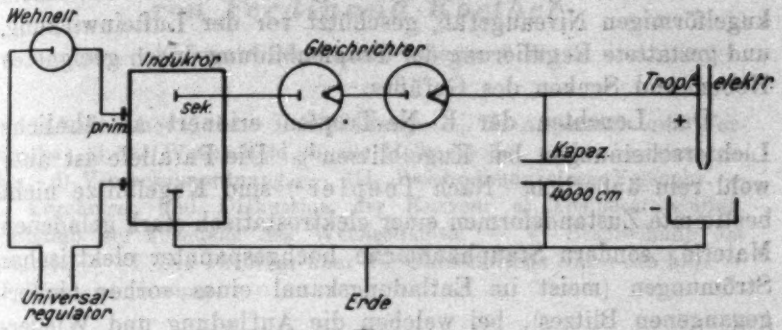


Fig. 1

Strom wurde dem mit Wehnelt-Unterbrecher betriebenen Induktorium entnommen und mit 2 Glühkathodenrohren gleichgerichtet. Spannungsausgleich erfolgte durch parallel geschaltete Leydener Flaschen von 4000 cm Kapazität.

Tropfelektrode Messing: A. Wasser, Natronlauge (40 Proz.), Schwefelsäure (10 Proz.), konz. Wasserglaslösung, Zuckerlösung, Gelatinelösung, Dextrinlösung, Kolophoniumlösung in Benzol, Paraffinöl, Petroleum, Glycerin, Acetylentetrabromid, Anilin, Äthylbenzoat, Firnis, Olivenöl, Terpentinöl, Maschinenöl, Leinöl, Rizinusöl.

Die Flüssigkeiten fielen in ein geerdetes Auffangegefäß oder in flüssige Luft.

B. Paraffin, Kokosfett, Stearinsäure, Naphthalin, Phenanthren, Phenol, salizylsaures Phenyl, Diphenylamin, Naphthylamin, Monochloressigsäure, Wachs, Woodsche Legierung.

Die festen Substanzen wurden über den Schmelzpunkt erhitzt und in geschmolzenem Zustande aus der Elektrode getropft. Um Erstarrungen in der Elektrode zu vermeiden, wurde diese mit Paraffinöl-Heizbad umgeben, das auf erforderlicher Temperatur gehalten wurde.

Tropfelektrode Glas: Quecksilber und flüssige Legierungen. Die Spannung wurde durch eingeschmolzenen Platindraht zugeführt.

Der Versuch mit Kalium–Natrium wurde folgendermaßen durchgeführt: Das Ende der Tropfkapillare ragte in ein mit Wasserstoff durchspültes Glasrohr von etwa 5 cm Durchmesser und 50 cm Länge. Die Legierung befand sich in einem kugelförmigen Niveaugefäß, geschützt vor der Lufteinwirkung, und gestattete Regulierung der Tropfenbildung durch geeignetes Heben und Senken des Gefäßes.

Das Leuchten der K–Na-Tropfen erinnert an ähnliche Lichterscheinungen bei Kugelblitzen[1]). Die Parallele ist aber wohl rein äußerlich. Nach Toepler[2]) sind Kugelblitze nicht bestimmte Zustandsformen einer elektrostatisch stark geladenen Materie, sondern Stauphänomene hochgespannter elektrischer Strömungen (meist im Entladungskanal eines vorher niedergegangenen Blitzes), bei welchen die Aufladung und Wiederentladung (Ionisation der betreffenden Luftpartien) das Leuchten veranlaßt. Um so interessanter ist es, daß es auch Tropfen geben kann, welche wie die K–Na-Tropfen nach einer starken elektrischen Aufladung in einer geeigneten Atmosphäre (H_2) zum Zentrum einer länger andauernden leuchtenden Entladung werden können. Wir nehmen an, daß ihre Folge die Bildung von NaH ist; der Beweis ist aber erst noch zu erbringen.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

---

1) Brand, Der Kugelblitz (Probleme der kosmischen Physik.) Henri Grand, Hamburg, 1923.

2) M. Toepler, Ann. d. Phys. 2. S. 560. 1900. Wir danken Herrn Prof. Dr. Toepler dafür, daß er uns bei der Drucklegung der Manuskripte in liebenswürdigster Weise mit seiner Kritik und seinem Rat unterstützt hat.

(Eingegangen 22. Januar 1927)

6. *Über die Beweglichkeit der Ionen in Ionenstrahlen;* *von Ferdinand Koether*

(Gekürzte Dissertation Münster i. W.)

Inhaltsübersicht. I. Einleitung. — II. Apparatur und Vorversuche: a) das Wechselfeld, b) die Meßmethode, c) der Ionisierungsraum, d) Versuchsanordnung. — III. Beschreibung eines Versuchs. — IV. Ergebnisse und Diskussion der Kurven: a) Temperatureinfluß, b) Einfluß der Frequenz des Wechselfeldes. — V. Besprechung der Resultate. — VI. Die Theorien über die physikalische Natur des Ions. — VII Zusammenfassung.

I. Einleitung

Wie G. C. Schmidt[1]) nachgewiesen hat, sendet eine große Anzahl von Salzen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur positive Ionen aus. Diese bestehen, wie die e/m-Messungen ergaben, aus den Metallionen des betreffenden Salzes.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der Beweglichkeit dieser Ionen.

Früher, bevor man den Mechanismus der von heißen Salzen hervorgerufenen Ionisation kannte, sind bereits von Garrett und Willows[2]), Garrett[3]) und G. C. Schmidt[4]) hierhingehörige Untersuchungen ausgeführt worden.

Die Versuche dieser Forscher ergaben, daß sowohl positive als auch negative Ionen von geringer Beweglichkeit auftraten. Diese Resultate sprachen zugunsten der Auffassung, daß es sich hier um eine Volumionisation handle, wobei der Dampf des Salzes zunächst in die beiden Ionen dissoziiere und dann eine Anlagerung von neutralen Molekülen an die Ionen stattfände.

---

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924.
2) A. E. Garrett und R. S. Willows, Phil. Mag. 8. S. 487. 1904.
3) A. E. Garrett, Phil. Mag. 13. S. 729. 1907.
4) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 56. S. 341. 1918.

Aus den neueren Untersuchungen von G. C. Schmidt geht aber unzweifelhaft hervor, daß der Mechanismus bei der Ionisierung durch heiße Salze ein ganz anderer ist: es werden nämlich die Ionen direkt aus der Salzoberfläche emittiert und zwar bis zu Temperaturen von 400—500° C von den meisten Salzen unipolarerweise nur die positiven Ionen.

Das Vorhandensein der negativen Ionen wurde bei den früher angewandten Versuchsmethoden vorgetäuscht. Garrett[1]) benutzte einen mit Salz beschickten Plattenkondensator und berechnete die Beweglichkeit nach einer Formel, die J. J. Thomson[2]) für den Stromdurchgang in einem solchen Kondensator abgeleitet hat.

Bei dieser Methode wurde das Salz in einer langen, vertikalen Glasröhre auf eine horizontale Platte I gebracht; dieser gegenüber stand eine zweite, mit dem Elektrometer verbundene Platte II, so daß die durch den Kondensator fließende Stromstärke gemessen werden konnte. Der mittlere Teil des Glaszylinders, indem sich die Platten befanden, wurde von außen erhitzt. Dabei verdampfte das Salz und schlug sich teilweise auf der zweiten Platte nieder. Lag nun ein positives Potential an der Platte I, so wurden die positiven Ionen zur Platte II und damit zum Elektrometer getrieben. Ist dagegen Platte I mit einem negativen Potential verbunden, so wird Platte II positiv, und die positiven Ionen wandern von dieser zur Platte I. Dies täuscht aber einen negativen Strom von Platte I nach II vor. So erklärt es sich, daß Garrett glaubte, daß sowohl positive als auch negative Ionen den Elektrizitätstransport besorgten; dementsprechend fand er auch bestimmte Zahlenwerte sowohl für die +- als auch für die −-Ionen, obwohl letztere überhaupt nicht vorhanden sind.[3])

Diese Messungen wurden bei niedrigen Drucken und Temperaturen von etwa 200° C ausgeführt und ergaben (für 760 mm Hg umgerechnet) Beweglichkeiten von der Größenordnung 10^{-3} cm/sec.

---

1) A. E. Garrett, a. a. O.

2) J. J. Thomson, Cond. of Electr. through Gases, 2. Aufl. S. 101.

3) Wegen weiterer Einwände gegen die Methode vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 56. S. 349. 1918. Tatsächlich gelang es diesem Forscher niemals, mit dieser Methode rekapitulierbare Werte zu erhalten.

Ähnliche Ergebnisse hatten die schon früher von Garrett und Willows und später von G. C. Schmidt angestellten Versuche, bei denen Luftstrommethoden benutzt wurden, die den von Mc Clelland[1]) bzw. Zeleny[2]) angegebenen nachgebildet waren. Gegen diese lassen sich aber dieselben Einwände erheben wie gegen die vorgenannte. Das Prinzip der angewandten Durchströmungsmethoden war folgendes:

Ein Zylinderkondensator, zwischen dessen beiden Elektroden eine bestimmte Potentialdifferenz liegt, wird von einem Luftstrom durchflossen, der mit Salzdampf gesättigt ist und die zu untersuchenden Ionen enthält. Der ganze Meßraum wird auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Auch hierbei werden die positiven Ionen einmal von dem äußeren positiven Zylinder zu dem inneren negativen und das andere Mal von dem inneren positiven zu dem äußeren negativen getrieben. Somit wird auch hier ein Transport durch negative Ionen vorgetäuscht. Die hiernach bestimmten Zahlenwerte der Beweglichkeit der $+$- und $-$-Ionen haben daher auch keinen Wert.

Einwandfrei ist die Methode von Moreau.[3]) Bei seinen Versuchen strich der mit dem Salz beladene Luftstrom zunächst durch ein Heizrohr, in dem das Salz bei etwa 1000° verdampfte und ionisiert wurde. Bei dieser Temperatur zerfällt das Salz in die beiden Ionen, wie aus den Versuchen von G. C. Schmidt[4]) und H. A. Wilson[5]) hervorgeht. Dann wurden die Ionen durch den Luftstrom weggeführt und die Beweglichkeit in einer Meßkammer, die auf verschiedene Temperaturen zwischen 170° und 15° C gehalten wurde, gemessen. Hier haben wir es aber mit einer Volumionisation zu tun, die mit dem von G. C. Schmidt untersuchten Fall der Ionenstrahlen nur in losem Zusammenhang steht. Ich gehe deswegen nicht näher darauf ein. Auf die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlenwerte werde ich am Schluß zurückkommen.

---

1) Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. 10. S. 241. 1899.
2) J. Zeleny, Phil. Trans. A. 195. S. 193. 1900.
3) G. Moreau, Ann. de chim. et phys., Juni 1906.
4) G. C. Schmidt, „Über Ionenstrahlen", Ann. d. Phys., 80. S. 588. 1926.
5) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 197. S. 415. 1901.

Aus dem sicheren Nachweis, daß nur positive Ionen emittiert werden, geht hervor, daß die oben genannten Methoden für den vorliegenden Zweck unbrauchbar sind und die mit ihnen ausgeführten Messungen heute keinen Wert mehr haben.

Überhaupt fallen für exakte Messungen alle Kombinationsmethoden, welche die Superposition der elektrischen Wanderung des Ions mit einer Translationsbewegung des Gases benutzen, fort, weil sie stets die Messung von Gasströmungsgeschwindigkeiten erfordern, und diese bekanntlich wenig genau, wenn nicht hypothetisch sind.

Nach der Feststellung, daß nur positive Ionen aus der Salzoberfläche emittiert werden, war es das Gegebenste, die Beweglichkeit dieser Ionen nach der unter dieser Voraussetzung der unipolaren Oberflächenionisation exaktesten und geeignetsten Methode, der Rutherfordschen Wechselstrommethode[1]), zu bestimmen.

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt und mit seiner freundlichen Hilfe und ständigen Unterstützung habe ich diese Versuche ausgeführt.

II. Apparatur und Vorversuche

Wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, darf allein das Salz erhitzt werden, wenn man einen wohldefinierten Ionenstrahl erhalten will. Zur Bestimmung der Beweglichkeit dieser Ionen fallen somit alle Methoden weg, bei denen der ganze Apparat erhitzt wurde, wie dies bei den oben erwähnten Arbeiten der Fall war. Möglich wäre es wohl gewesen, die Apparatur so umzuändern, daß sie der eben aufgestellten Bedingung genügte. Wie bereits erwähnt, erschien es aber vorteilhafter, die viel genauere und einwandfreie Rutherfordsche Wechselstrommethode anzuwenden.

Diese beruht im wesentlichen darauf, daß man die Bewegung der in einer glatten Oberflächenschicht erzeugten Ionen eines Vorzeichens — wie beim lichtelektrischen Effekt, für den Rutherford die Methode zuerst anwandte — in einem bekannten Wechselfelde verfolgt.

---

1) E. Rutherford, Phil. Mag. 44. S. 422. 1897.

a) Das Wechselfeld

Zur Erzeugung des Wechselfeldes ist ein statischer Spannungswechsel geeigneter als ein Wechselfeld, das durch einen Wechselstrom hervorgerufen wird; denn bei dem ersteren ist die Spannungsmessung einfacher und genauer, und die Ionen befinden sich während der gemessenen Zeit wirklich in einem konstanten und homogenen Felde, während bei einem Wechselstrom die nie genau sinusförmige Gestalt der Stromkurve eine Unsicherheit mit sich bringt, und auch nur die durchschnittliche Geschwindigkeit unter der Effektivspannung gemessen wird.

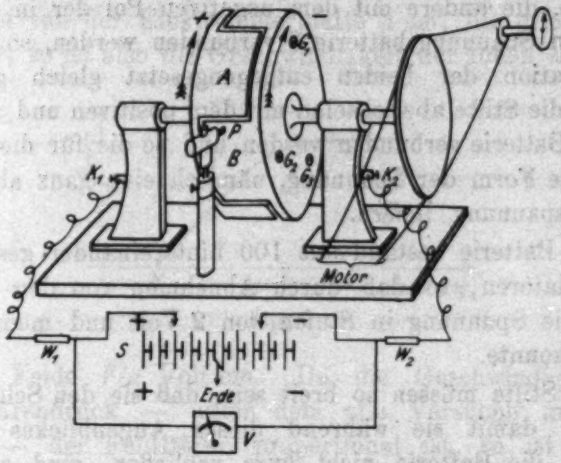


Fig. 1

Daher wurde das Wechselfeld erzeugt, indem mit Hilfe eines von Frl. G. Rothgießer[1]) gebauten Kommutators abwechselnd der positive und negative Pol einer in der Mitte geerdeten, isoliert stehenden Akkumulatorenbatterie angelegt wurde.

Der Kommutator (Fig. 1) besteht aus zwei ineinandergreifenden, durch einen Luftschlitz vollkommen voneinander isolierten Messingplatten *A* und *B*, die durch Hartgummi-

1) G. Rothgießer, Diss., Freiburg 1913. Hr. Prof. Mie war so freundlich, mir den Kommutator zu leihen, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche. Die Konstruktion desselben ist ähnlich der von R. T. Lattey (Proc. Roy. Soc. A. 84. S. 173—181. 1910) angegebenen.

pflöcke G_1, G_2, G_3 zusammengehalten werden. Sie können durch einen Motor und ein Schwungrad in gleichmäßige Rotation versetzt werden. Die Umdrehungszahl in der Sekunde kann durch ein angebrachtes Zählwerk gemessen werden.

Auf den Platten A und B schleifen zwei durch Spiralfedern angepreßte Graphitstifte P (beide gleichzeitig auf derselben Platte), die dauernd durch einen dicken Kupferdraht kurz geschlossen sind. (In der Figur ist nur einer gezeichnet; nur des sicheren Kontaktes wegen wurden zwei Stifte genommen, im Prinzip genügt natürlich einer.) Durch die Klemmschrauben K_1 und K_2 kann die eine Platte mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der in der Mitte geerdeten Spannungsbatterie S verbunden werden, so daß also bei Rotation der beiden entgegengesetzt gleich geladenen Platten die Stifte abwechselnd mit dem positiven und negativen Pol der Batterie verbunden werden und so die für die Methode günstigste Form der Spannung, nämlich eine ganz abgehackte Wechselspannung, liefern.

Die Batterie bestand aus 100 hintereinander geschalteten Akkumulatoren, so daß durch Abnehmen von den einzelnen Zellen die Spannung in Stufen von 2 Volt und mehr variiert werden konnte.

Die Stifte müssen so breit sein, daß sie den Schlitz überbrücken; damit sie während dieses Augenblickes bei der Rotation die Batterie nicht kurz schließen, sind zwei Silitwiderstände W_1 und W_2 von rund 100000 Ω in die Leitung gelegt, die nur eine Stromstärke von höchstens 1 Milliampere zulassen. Da die beiden Widerstände nicht genau gleich waren, mußte darauf geachtet werden, daß der größere an der Seite der ausschlaggebenden und zu messenden, also immer der positiven Spannung lag; denn dann war diese während des Stromschlusses sicher nicht mehr wirksam. Vorher konnte die Spannung abgenommen und mit dem Voltmeter V kontrolliert werden, wobei die Zehntel Volt noch gut geschätzt werden konnten.

Da der Kommutator eingehend von Frl. Rothgießer auf seine Brauchbarkeit untersucht worden ist, brauche ich hierauf nicht näher einzugehen.

b) Die Meßmethode

Die Messung der Beweglichkeit geschieht nun in folgender Weise. Der Kommutator wird mit dem Ionisierungsraum verbunden; dieser besteht im wesentlichen aus zwei Platten, von denen die untere das zu untersuchende erhitzte Salz enthält und die obere mit dem Elektrometer verbunden ist.

Man stellt dann fest, unter welcher Spannung und in welcher Zeit die von der Salzoberfläche emittierten Ionen gerade den Plattenabstand durchlaufen. (Ausführliche Erklärung unten unter: Beschreibung eines Versuchs.)

Ist die angelegte Spannung V Volt, der Abstand der Salzoberfläche von der Elektrometerplatte a cm, die erforderliche Zeit t sec, so ist also die Geschwindigkeit der Ionen a/t cm/sec

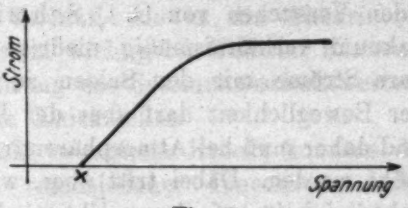


Fig. 2

in dem Felde V/a Volt/cm. Da die Geschwindigkeit bei Atmosphärendruck — unter dem alle Versuche ausgeführt wurden — der Feldstärke proportional ist, so ist die Geschwindigkeit im Einheitsfelde, also die Beweglichkeit

$$b = \frac{a}{t} \Big/ \frac{V}{a} = \frac{a^2}{t \cdot V} \; \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Wie man sieht, läßt die Methode eine Reihe von Variationen zu. Am besten geht man so vor, daß man die unter etwa zehn verschiedenen Wechselspannungen in gleichen Zeiten erfolgenden Elektrometerausschläge ermittelt. Die so aufgenommene Strom-Spannungskurve muß bei Erfüllung aller Vorbedingungen — das sind: zeitlich konstante Oberflächenionisierung, nur gleichartige Ionen und homogenes Wechselfeld entgegengesetzt gleicher Spannungen — anfangs einen geradlinigen Verlauf nehmen, solange noch der Strom der Spannung proportional ist, und dann in höheren Feldern der Sättigung entsprechend umbiegen (Fig. 2).

Der Schnittpunkt dieser Charakteristik mit der Spannungsachse liefert dann den Spannungswert, unter dem gerade keine Elektrometerausschläge mehr erfolgen, die Ionen also in der Zeit einer Felddauer gerade den Plattenabstand durchschwingen.

c) Der Ionisierungsraum

Es handelte sich also darum, die Salze zu erhitzen und die bei bestimmter Temperatur von der Salzoberfläche emittierten Ionen in ein homogenes, bekanntes Wechselfeld zu schicken.

Hierin lag der Kernpunkt und auch die Hauptschwierigkeit der Apparatur, nämlich einen Ionisierungsraum herzustellen, der allen erforderlichen Ionisierungs-, Spannungs- und Temperaturverhältnissen genügte.

Wie aus den Versuchen von G. C. Schmidt hervorgeht, genügen im Vakuum verhältnismäßig niedrige Temperaturen, um gut meßbare Ströme mit den Salzen zu erhalten. Zur Bestimmung der Beweglichkeit darf aber der Luftdruck nicht zu klein sein und daher muß bei Atmosphärendruck die Temperatur stark erhöht werden. Dabei tritt aber, wie die Versuche zeigten, eine Schwierigkeit auf, deren Überwindung mir große Mühe gemacht hat. Steigert man nämlich die Temperatur des Platindrahtes, welcher zur Erhitzung des Salzes dient, über 400° C, so sendet er, auch wenn kein Salz darauf gebracht ist, positive Ionen aus, die mit der Dauer der Erhitzung zwar abnehmen, aber nicht ganz zum Verschwinden zu bringer waren. Wenn man nachher Salz auf den Draht brachte, so war man nie sicher, daß die Ionen allein aus dem Salz stammten und nicht von dem reinen Platindraht herrührten. Hierdurch konnten aber grobe Fehler entstehen, besonders wenn die Beweglichkeiten der beiden Ionenarten sehr verschieden waren. Dazu kam, daß, wenn nur wenig Salz auf den Heizdraht gebracht war, dieses schnell verdampfte, wodurch die Oberfläche und damit die Stromstärke sich änderte.[1])

Es kam also darauf an, die Störungen von seiten des Heizdrahtes auszuschalten und eine größere, gleichmäßig emittierende Salzoberfläche zu erzielen. Zu dem Zwecke wurde

1) Vgl. G. C. Schmidt, Über Ionenstrahlen. Ann. d. Phys. 80. S. 588. 1926.

der einfache Platindraht ersetzt durch eine größere, auf einem Glimmerstückchen aufgewickelte Heizspirale. Ein darüber gelegtes dünnes Glimmerplättchen diente zur Aufnahme einer größeren Salzmenge und schirmte gleichzeitig die Emission von seiten des Platindrahtes ab.

Mit dieser Anordnung wurden die Vorversuche ausgeführt. Dabei wurde die Wechselspannung an die Heizspirale gelegt, so daß sich zwischen dieser und der Auffangeplatte das — allerdings noch durch den Glimmer und die Salzschicht in seiner Homogenität gestörte — Wechselfeld ausbildete, von dem die in der Salzoberfläche erzeugten Ionen erfaßt und zur Auffangeplatte getrieben wurden, wodurch das Elektrometer sich auflud und entsprechende Ausschläge anzeigte.

Nun hatten aber die so aufgenommenen Kurven keinen geradlinigen Verlauf, wie es die Theorie verlangt, sondern hatten gerade im wichtigsten Teil der Kurven, nämlich in dem für die Ermittlung des Spannungsschnittwertes zu benutzenden Anfang, starke Knickstellen.

Diese nicht erwarteten Knicke konnten daher rühren, daß ein Gemisch verschiedener Ionenarten vorlag; denn dann kommen anfänglich nur die leichtesten Ionen an, und bei höheren Spannungen treten die schwereren hinzu und verstärken den Strom.

Diese Vermutung konnte jedoch nicht bestätigt werden; denn diese Knicke waren bei jedem Versuch anders, und die aus diesen Kurven sich ergebenden Werte der Beweglichkeit waren immer so verschieden, daß es nahe lag, einen Apparaturfehler zu vermuten.

Wenn nämlich die Wechselspannung ungleich und zwar die positive Spannung größer als die negative war so schwangen die positiven Ionen in dem Wechselfeld nicht gleich weit hin und her, wie es sein sollte, sondern der Weg, den sie in dem schwächeren negativen Feld zurückliefen, war kleiner, so daß schließlich bei kleinen negativen Spannungen die Kraft nicht mehr ausreichte, die vom stärkeren positiven Felde fortgetriebenen Ionen bis zur Salzoberfläche zurückzuziehen. Infolgedessen rückten die Ionen immer weiter vor und erreichten selbst bei den kleinsten Wechselspannungen immer noch die Auffangeplatte.

Diese Annahme bestätigte sich; denn als ich die Wechselspannung ungleich wählte, verschwanden die Knicke, und die Kurven wurden geradlinig, wenn ich die negative Spannung immer 10 Volt stärker als die positive nahm. Dann reichte also die negative Spannung aus, um die positiven Ionen ganz bis zur Salzoberfläche zurückzuziehen. Es war also ein störendes positives Potential vorhanden, das sich der Wechselspannung so überlagerte, daß es die positive Spannung verstärkte und die negative schwächte; dies konnte nur von dem immer bis zur Rotglut zu erhitzenden Platindraht herrühren. Wie schon erwähnt, emittierte die glühende Heizspirale immer stark positive Ionen, wodurch sich der Glimmer positiv aufladen konnte. Außerdem konnte sich hier die überhaupt in der Grenzfläche eines glühenden Körpers gegen ein Gas auftretende elektromotorische Kraft[1]) bemerkbar machen, die für die positiven Ionen meist vom Metall zum Gas gerichtet ist und an rotglühendem Platin bis zu etwa 8 Volt anwachsen kann.

Um die Wirkung dieses störenden, positiven Potentials auszuschalten und klarere Spannungsverhältnisse zu erzielen, wurde versucht, die Methode in der von Franck und Pohl[2]) verbesserten Form mit einem Hilfskondensator anzuwenden. Doch wurde durch die anzubringende elektrische Heizung die Apparatur dabei ziemlich kompliziert; zudem ließ das den Ionisierungsraum vom eigentlichen Meßraum trennende Drahtnetz nur schwache Ströme zu und gab durch die bei derartigen Versuchen unter hohen Temperaturen überhaupt immer störend auftretenden und nicht leicht zu beseitigenden Faktoren — wie Emission von seiten der heißen Drähte oder Ionisierung des Gases an den heißen Oberflächen — Anlaß zu Fehlerquellen und Verunreinigungen.

Daher wurden die endgültigen Versuche ausgeführt mit einer Anordnung der schon beschriebenen einfachen Form, wobei aber erst alle, besonders die von der elektrischen Heizung ausgehenden Störungen beseitigt wurden.

---

1) J. Stark, Elektrizitätsleitung in Gasen. Handb. der Phys. von A. Winkelmann S. 614. § 171.

2) J. Franck u. R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 69. 1907.

Das geschah dadurch, daß die aufgewickelte Heizspirale, durch Glimmer isoliert, mit einem dünnen Silberblech umschlagen und dieses zur Erde abgeleitet wurde. Dieser geerdete Silberschutz verhinderte alle elektrostatischen Einflüsse und schirmte die von dem heißen Platindraht ausgehenden Ionen und Elektronen ab. Auf dieses geerdete Silberblech wurde dann das dünne Glimmerplättchen mit dem Salz angebracht (Fig. 3; darin sind die einzelnen Teile vergrößert und auseinander liegend gezeichnet).

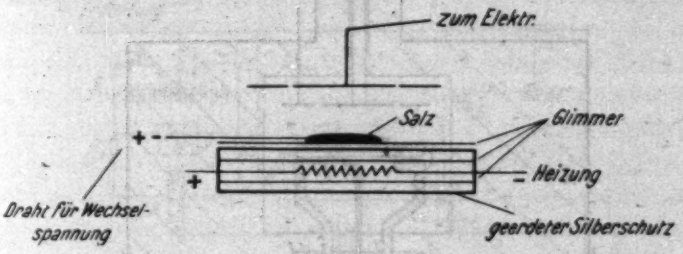


Fig. 3

Infolge des großen Wärmeleitvermögens des Silbers mußte dieses aus möglichst dünnem Material genommen werden, um genügend hohe Temperaturen erzielen zu können. Die Wechselspannung wurde dabei direkt in das heiße Salz eingeführt und zwar bei den hauptsächlich untersuchten Silbersalzen — weil diese am besten emittierten und am wenigsten verdampften — durch einen dünnen Silberdraht, sonst durch einen Platindraht.

Diese ganze Anordnung, bei der nun die erforderlichen Versuchsbedingungen erreicht waren, befand sich in einem aus zwei Teilen bestehenden und mit zwei Fenstern versehenen Messingkasten, der zur Erde abgeleitet war und zum Schutz vor elektrostatischen Einflüssen und Störungen durch Luftzug diente (Fig. 4).

Der geerdete Silberschutz mit der von ihm isolierten Heizspirale ruhte isoliert auf zwei dicken Kupferbügeln *Cu*, die durch einen Fiberpfropfen *F* isoliert in den Kasten hineinragten und gleichzeitig zur Zuführung des Heizstromes dienten. An dem ebenso angebrachten Kupferdraht *K* mit dem in das Salz hineintauchenden Silber- bzw. Platindraht lag die Wechselspannung. Die Auffangeplatte steckte an einem Messingstift,

der durch Reibung in einer Messinghülse gehalten wurde, so daß der Abstand von der Salzoberfläche leicht variiert werden konnte. Die Platte selbst war noch, um das Wechselfeld zu begrenzen und homogen zu machen, von einem ebenfalls verstellbaren und geerdeten Schutzring umgeben. Daß auch alle

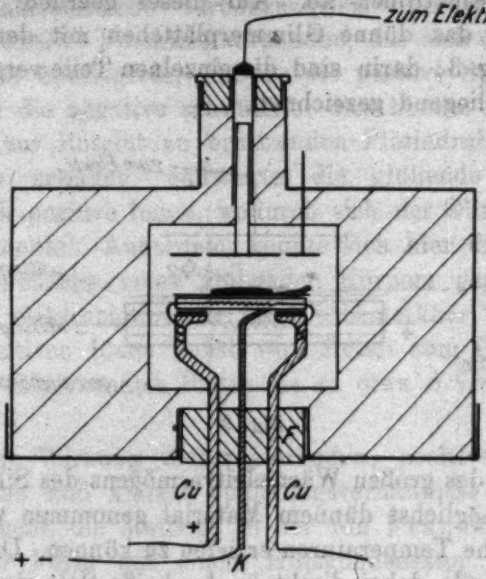


Fig. 4

Zuleitungen zum Elektrometer sowie dieses selbst sorgfältig elektrostatisch geschützt waren, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

d) Versuchsanordnung

Nach Vorausschickung der Einzelheiten ist die in Fig. 5 angegebene Gesamtversuchsanordnung leicht zu verstehen:

Von der schon beschriebenen Spannungsbatterie S und dem Kommutator K wird die Wechselspannung erzeugt, die in das Salz geführt oder durch den Kupferbügel B mit der Erde verbunden werden kann. R_1 und R_2 sind die beiden Silitwiderstände. Der von der Heizbatterie H gelieferte Heizstrom mußte, da die Thermionen äußerst empfindlich gegen geringe Änderungen der Temperatur sind, sehr fein reguliert werden können. Zu dem Zweck waren zwei Schlittenwiderstände W_1 und W_2 nebeneinander geschaltet, die sich beträchtlich im

Widerstand voneinander unterschieden, so daß eine große Verschiebung des Kontaktes bei dem größeren Widerstand W_2 nur sehr geringe Änderungen der Gesamtstromstärke verursachte. Diese wurde durch das Präzisionsamperemeter A bestimmt und in ihrer Konstanz kontrolliert. Die in dem oben ausführlich beschriebenen Ionisierungsraum J sich befindende Auffangeplatte ist in ständiger Verbindung mit dem Erdungsschlüssel E und dem einen Quadrantenpaare des Dolezalekschen Elektrometers El und kann durch Hochziehen oder

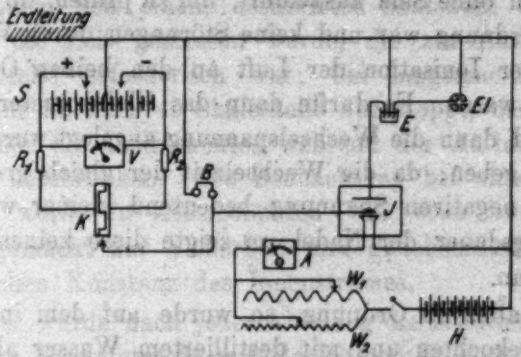


Fig. 5

Senken des Erdkontaktes isoliert an das Elektrometer gelegt oder geerdet werden. Das andere Quadrantenpaar war immer geerdet, das Nadelpotential betrug 40 Volt, und die Empfindlichkeit des Elektrometers war 750 Skalenteile pro Volt bei einem Skalenabstand von 2,20 m. Alle Teile der Apparatur waren auf dicken Glasplatten isoliert aufgebaut.

III. Beschreibung eines Versuches

Die Temperaturbestimmung geschah in der Weise, daß die zu den bekannten Schmelzpunkten verschiedener Salze gehörenden Stromstärken bestimmt wurden. Zur Eichung wurden benutzt: $AgNO_3$ (Schmelzpunkt 208°), $NaNO_3$ (314°), KNO_3 (338°), CdJ_2 (387°), AgBr (424°) und AgCl (455°). Aus der so erhaltenen Eichkurve konnte die zu einer bestimmten Stromstärke gehörende Temperatur abgelesen werden.

Die so erhaltenen und im folgenden angegebenen Temperaturen sind nicht sehr genau, einmal aus denselben Gründen,

wie sie G. C. Schmidt in seiner Arbeit über Atomstrahlen[1]) angibt, ferner weil für jedes Salz natürlich ein neues Glimmerplättchen genommen werden mußte, wobei sich die Temperaturverhältnisse infolge einer etwas anderen Berührung des Glimmers mit dem erhitzten Silberschutz etwas verändern konnten. Es kam aber auch weniger auf eine absolute Genauigkeit der Temperatur als vielmehr darauf an, dieselbe während der Dauer eines Versuches konstant zu halten.

Vor jedem eigentlichen Versuche wurde erst immer ein Leerversuch ohne Salz ausgeführt, um zu prüfen, ob die Apparatur in Ordnung war und keine Störungen durch Verunreinigungen oder Ionisation der Luft an den heißen Oberflächen vorhanden waren. Es durfte dann das Elektrometer, wenn es isoliert und dann die Wechselspannung angelegt wurde, keinen Ausschlag geben; da die Wechselzeit der gleich großen positiven und negativen Spannung bedeutend kleiner war als die Schwingungsdauer der Nadel, so zeigte diese keinen Influenzausschlag an.

War alles in Ordnung, so wurde auf dem in Salpetersäure ausgekochten und mit destilliertem Wasser abgespülten Glimmerplättchen eine ziemliche Menge des zu untersuchenden Salzes geschmolzen, bis die Oberfläche glatt war. Dann wurde durch den Heizstrom die Temperatur je nach dem Plattenabstand so eingestellt, daß die Elektrometerausschläge günstig waren.

Mit den eigentlichen Messungen konnte erst dann begonnen werden, wenn die Elektrometerausschläge zeitlich konstant waren.

Wie von verschiedenen Forschern, besonders auch von G. C. Schmidt[2]), beobachtet ist, nimmt die Ionenemission der heißen Salze mit der Zeit ab, in ähnlicher Weise wie die positive Emission frischer Drähte, anfangs steil und sich dann allmählich einem konstanten Endwert nähernd.

Für mich war natürlich zeitliche Konstanz der Ionisierung während der ganzen etwa einstündigen Dauer der Aufnahme einer Stromspannungskurve unerläßliche Vorbedingung und

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75. S. 339. 1924.
2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 72. S. 576. 1923; 75. S. 342. 1924.

wurde auch mit der gewählten Anordnung bei den für gut meßbare Ströme erforderlichen großen Salzmengen und verhältnismäßig hohen Temperaturen schnell und gut erreicht[1]) und auch dauernd kontrolliert.

Nachdem das Elektrometer durch Hochziehen des Erdungsschlüssels isoliert war, wurde durch Fortnehmen des Kupferbügels B die Wechselspannung von der Erde getrennt und in das Salz gelegt. Die Aufladung des Elektrometers infolge der auf die Auffangeplatte treffenden positiven Ionen wurde beobachtet, indem von einem bestimmten Skalenteil an mit der Stoppuhr die Zeit gemessen wurde, die zur Aufladung um 50 Skalenteile erforderlich war; bei langsamem Wandern wurden nur 30 oder 40 Skalenteile abgestoppt, um die Isolationsverluste des Instrumentes während der Aufladezeit möglichst zu beschränken. Die Beobachtung bei einer Wechselspannung wurde in Zeitabständen von etwa zwei Minuten dreimal gemacht zur Sicherheit und gleichzeitigen Kontrolle der zeitlichen Konstanz des Ionenstromes.

Ferner wurde nach jeder Ablesung die Rotationsgeschwindigkeit des Kommutators mit der Stoppuhr kontrolliert und, wenn nötig, so reguliert, daß sie während einer Versuchsreihe konstant war.

Aus den Beobachtungen bei etwa zehn verschiedenen Wechselspannungen ergibt sich dann die Charakteristik, indem man den für gleiche Zeiten (10 Sek.) berechneten Ausschlag des Elektrometers als Funktion der zugehörigen Wechselspannung aufträgt. Aus dem so erhaltenen Spannungsschnittwert V, der aus der Rotationsgeschwindigkeit des Kommutators zu berechnenden Felddauer t und dem Plattenabstand a der Auffangeplatte von der Salzoberfläche, der mit dem Kathetometer durch die beiden Glasfenster hindurch gemessen wurde, ergab sich dann die Beweglichkeit nach der schon oben erklärten Formel

$$b = \frac{a^2}{t \cdot V} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

1) Wie auch G. C. Schmidt findet, ist bei höheren Temperaturen die Stromstärke konstant; vgl. Ann. d. Phys. 80. S. 588. 1926, „Über Ionenstrahlen".

IV. Ergebnisse und Diskussion der Kurven

Die in der eben beschriebenen Weise mit der endgültigen Versuchsanordnung aufgenommenen Kurven zeigten den erwarteten Verlauf, lieferten aber, wie gleich hier bemerkt sei, keine einheitlichen Werte der Beweglichkeit, sondern je nach den Versuchsparametern, besonders der Temperatur und der Wechselzeit, verschiedene Werte.

a) Temperatureinfluß

Zur Veranschaulichung des großen Einflusses der Temperatur mögen die in Fig. 6 und 7 gezeichneten Kurven

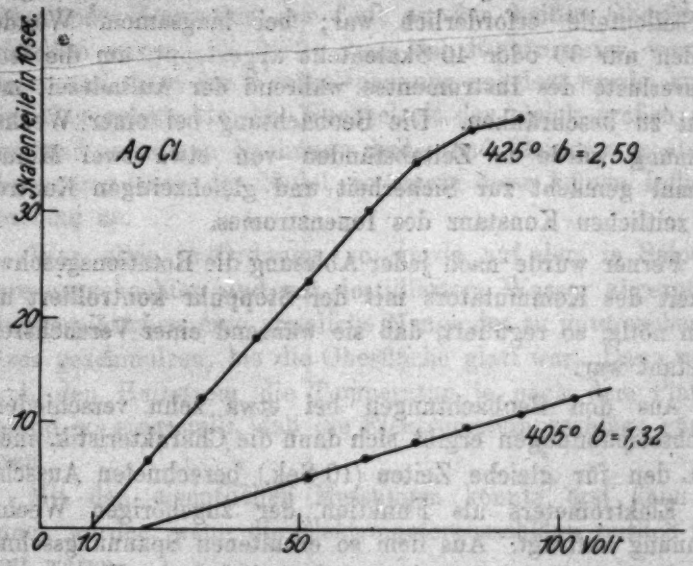


Fig. 6

dienen, welche je zwei Beobachtungsreihen wiedergeben, bei denen nur die Temperatur variiert wurde, während alle anderen Versuchsbedingungen unverändert blieben.

Man sieht aus denselben, daß die einzelnen Punkte anfangs auf einer Geraden liegen, wie die Theorie es verlangt, und bei höheren Spannungen sich der Sättigung nähern.

Ferner erkennt man, daß die Ionenemission stark temperaturempfindlich ist; die Stromstärken nehmen bei den verhältnismäßig geringen Temperaturerhöhungen von 20° bis 30° gewaltig zu.

Zugleich rückt bei der höheren Temperatur der Spannungsschnittwert herab; es genügt dann also eine kleinere Spannung, um die Ionen während der Halbperiode des Wechselfeldes gerade den Plattenabstand durchschwingen zu lassen, die Beweglichkeit ist also größer geworden.

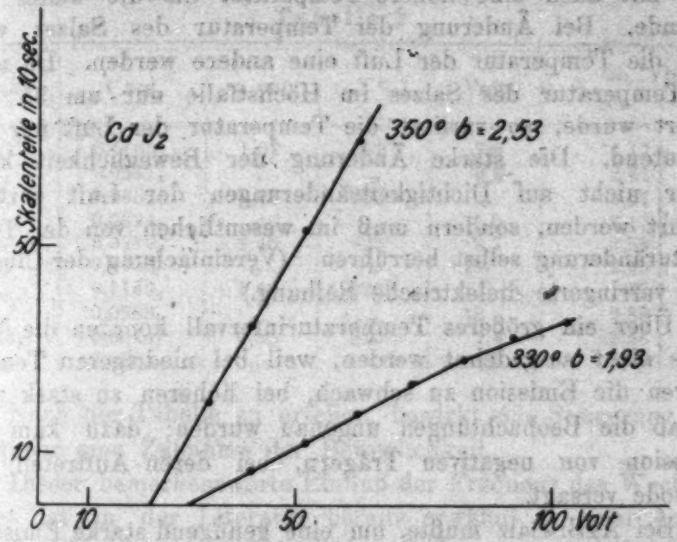


Fig. 7

In der folgenden Tabelle 1 habe ich die Beweglichkeit für verschiedene Temperaturen und verschiedene Salze zusammengestellt:

Tabelle 1

Salz	T°C	a cm	t sec	V Volt	b $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
AgCl	405°	1,40	0,0779$_5$	19	1,82
„	425°	„	„	9,7	2,59
AgJ	370°	8,72	0,0480	7,2	1,60
„	385°	„	„	4,1	2,96
„	405°	„	„	2,8	4,25
CdJ_2	330°	1,82	0,0305	29,5	1,93
„	350°	„	„	22	2,58

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich:

1. *Die Beweglichkeit des Silber- und Cadmiumions der Ionenstrahlen beträgt einige Zentimeter in der Sekunde.*

2. *Die Beweglichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu.* Die Versuchsverhältnisse sind nicht ganz durchsichtig. Das Ion verläßt das Salz mit hoher Temperatur und kühlt sich allmählich ab durch Zusammenstöße mit den Luftmolekülen. Die in der Nähe des erhitzten Salzes sich befindende Luft hat auch eine höhere Temperatur als die weiter abliegende. Bei Änderung der Temperatur des Salzes wird auch die Temperatur der Luft eine andere werden. Da aber die Temperatur des Salzes im Höchstfalle nur um 35° geändert wurde, so variiert die Temperatur der Luft nur unbedeutend. Die starke Änderung der Beweglichkeit kann daher nicht auf Dichtigkeitsänderungen der Luft zurückgeführt werden, sondern muß im wesentlichen von der Temperaturänderung selbst herrühren. (Vereinfachung der Cluster oder verringerte dielektrische Reibung.)

Über ein größeres Temperaturintervall konnten die Versuche nicht ausgedehnt werden, weil bei niedrigeren Temperaturen die Emission zu schwach, bei höheren zu stark war, so daß die Beobachtungen ungenau wurden; dazu kam die Emission von negativen Trägern, bei deren Auftreten die Methode versagt.

Bei AgBr-Salz mußte, um eine genügend starke Emission zu erhalten, die Temperatur über den Schmelzpunkt (424°) gesteigert werden. Bei diesen Temperaturen lieferte Gleichspannung sogar eine negative Emission, die größer war als die positive. Auch unter Wechselspannung gab das Elektrometer, wenn die Frequenz klein war, negative Ausschläge, die aber mit zunehmender Frequenz über Null zu positiven Ausschlägen übergingen.

Daraus folgt, daß hier die negativen Ionen schwerer beweglich sind als die positiven; denn daß bei kleineren Wechselzeiten der Strom positiv wird, ist nur dadurch möglich, daß die negativen Ionen hinter den positiven zurückbleiben und schließlich die Auffangeplatte nicht mehr erreichen. (Größere negative Komplexe.)

b) Einfluß der Frequenz des Wechselfeldes

Es wurde jetzt dazu übergegangen, den Einfluß der Wechselzeit zu untersuchen. Zu dem Zwecke wurden alle

Verhältnisse (Temperatur, Plattenabstand usw.) unverändert gelassen, nur die Rotationsgeschwindigkeit des Kommutators wurde verändert.

Die in Fig. 8 und 9 dargestellten Kurven, sowie die Tabelle 2 geben die Versuche wieder.

Tabelle 2

Salz	t sec	a cm	T°	Volt	b $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$
AgCl	$0{,}1165_2$	1,02	380°	7,6	1,17
„	$0{,}0541_8$	„	„	9,2	2,61
„	$0{,}0633_1$	0,88	395°	5	2,17
„	$0{,}0394_5$	„	„	5,5	3,17
„	$0{,}0779_0$	1,40	425°	9,7	2,59
„	$0{,}0458_7$	„	„	14	2,95
„	$0{,}1160_6$	1,46	420°	11	1,67
„	$0{,}0688_1$	„	„	13	2,38
CdJ_2	$0{,}0614_7$	0,85	325°	7,4	1,56
„	$0{,}0305_0$	„	„	9,5	2,49

Nach der Tabelle zu urteilen, bewirkt eine Steigerung der Frequenz eine Zunahme der Beweglichkeit.

Dieser bemerkenswerte Einfluß der Frequenz des Wechselfeldes ist in der Literatur bereits erwähnt in einer Arbeit von Todd[1]), der auch bei stärkeren Frequenzen größere Beweglichkeit fand, allerdings nur bei niedrigen Drucken. Er erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, daß bei den großen Frequenzen den Ionen keine Zeit zur Bildung größerer Komplexe durch Anlagerung neutraler Moleküle (der Luft oder des Salzdampfes) gelassen würde. Dies mag auch für meine Versuche gelten; doch deutet der Verlauf der Kurven darauf hin, daß noch ein anderer Faktor eine wesentliche Rolle spielt, nämlich

die Polarisation des Salzes.[2])

Die in dem Salz langsam wandernden schweren negativen Ionen[3]) bleiben auf der Oberfläche zurück und hindern daher den Austritt der positiven immer mehr. Daher wird die Haupt-

1) G. W. Todd, Phil. Mag. 25. S. 163. 1913.

2) Vgl. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 80. S. 588. 1926, „Über Ionenstrahlen".

3) C. Tubandt, Zeitschr. für Elektrochem. 26. S. 358. 1920.

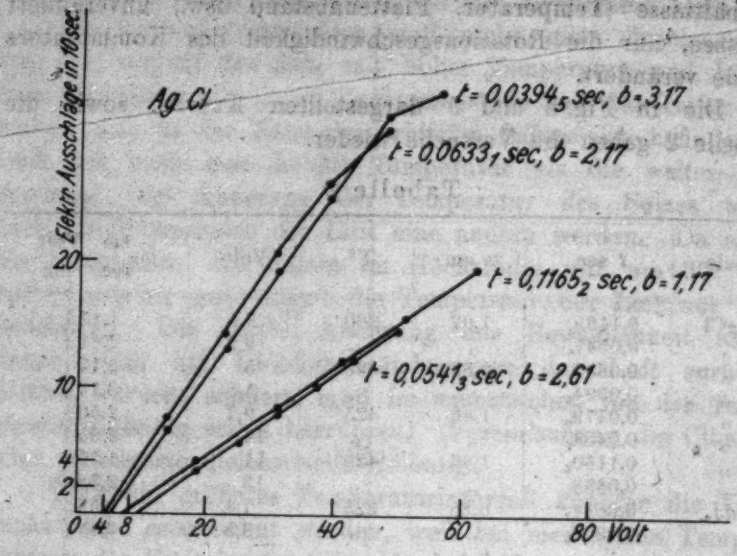

Elektr. Ausschläge in 10 sec.
Ag Cl
t = 0,0394₅ sec, b = 3,17
t = 0,0633₁ sec, b = 2,17
t = 0,1165₂ sec, b = 1,17
t = 0,0541₃ sec, b = 2,61
20
10
4
2
0 4 8 20 40 60 80 Volt

Fig. 8

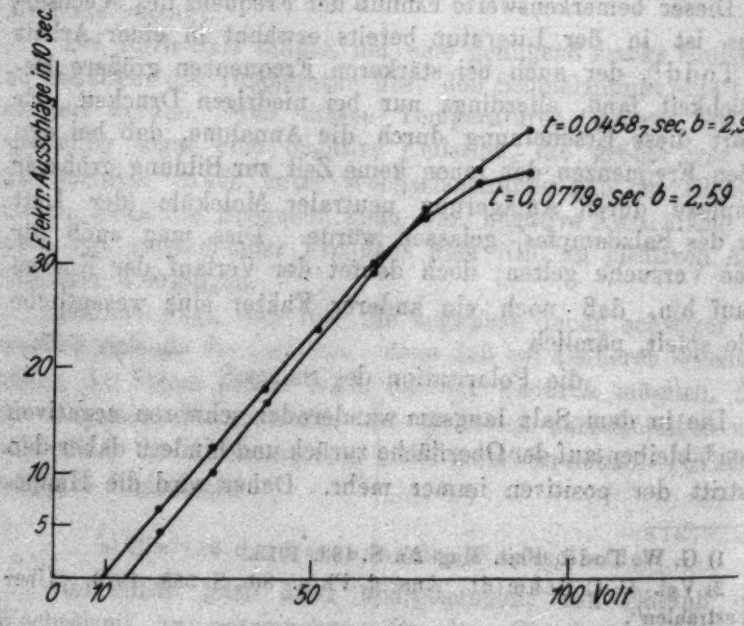

Elektr. Ausschläge in 10 sec.
t = 0,0458₇ sec, b = 2,95
t = 0,0779₉ sec b = 2,59
30
20
10
5
0 10 50 100 Volt

Fig. 9

menge der + -Ionen jedesmal während der ersten Zeitabschnitte des anliegenden positiven Feldes entweichen, und bei längerer Felddauer wird sich gegen Ende derselben die hemmende Wirkung der negativen Ionen bemerkbar machen und so eine Schwächung des Ionenstromes eintreten. Dagegen ist bei schnellen Wechseln in der jeweils nur kurzen Felddauer der Ionenstrom als gleichmäßig zu betrachten. Nur so kann ich auch die bei den schnellen Feldwechseln eigentlich nie so groß erwarteten Stromstärken verstehen.

Bei langer Felddauer wäre also der Vorgang der Ionenemission nicht ganz gleichmäßig, was hier darauf hinauskommt, daß die gemessene Zeit zu groß ist; bei den kleinsten Wechselzeiten sind dann die Verhältnisse am richtigsten erfaßt. Daher sind nach meiner Überzeugung *in der Tabelle 2 immer die bei den kleinsten Zeiten gemessenen Werte die richtigsten.*

Nach dieser Erklärung wären also die Verhältnisse bei meinen Versuchen analog denen, die bei jeder Elektrolyse auftreten können; auch dabei wird infolge der Polarisation die Leitfähigkeit gefälscht, wenn die Wechselzahl zu klein ist.

Sehr gestützt wird diese Erklärung noch dadurch, daß sich die Kurven bei höheren Spannungen überschneiden, wie das die Figg. 8 und 9 zeigen. Bei dem in Fig. 9 vorliegenden Fall stehen die beiden Spannungsschnittwerte ungefähr in dem umgekehrten Verhältnis der Wechselzeiten, die Werte der Beweglichkeit weichen daher auch nicht wesentlich voneinander ab. Da das Überschneiden erst im Gebiete der Sättigung erfolgt, so kann hier die größere Stromstärke nicht von der erhöhten Geschwindigkeit, sondern nur von der vermehrten Anzahl der Ionen herrühren. In der Tat kommen ja in einer Sekunde nach der eben beschriebenen Annahme einer bei langer Felddauer auftretenden hemmenden Wirkung bei schnellen Wechseln mehr Ionen auf die Elektrometerplatte als bei langsamen.

Etwas rühren die Abweichungen der einzelnen Resultate untereinander auch noch von dem jeweiligen Plattenabstand her, vor allem wohl wegen der nicht ganz gleichmäßigen Temperaturverteilung zwischen der Salzoberfläche und der Auffangeplatte. (Vgl. S. 656).

Ob und in welchem Maße die Beweglichkeit durch den besprochenen Einfluß der Polarisation gefälscht oder durch Abspaltung angelagerter Moleküle verändert wird, kann nur auf Grund neuer Versuche entschieden werden.

V. Besprechung der Resultate

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Ionen in den Ionenstrahlen eine Beweglichkeit von einigen Zentimetern in der Sekunde besitzen. Sie stehen in der Mitte zwischen den sogenannten langsamen oder Langevin-Ionen von der Beweglichkeit 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec und den schnellen Ionen, meist freien Elektronen, von der Beweglichkeit 10^{2} bis 10^{3} cm/sec.

Wenn auch bei meinen Versuchen wegen der nicht eindeutigen Temperaturverhältnisse und des noch nicht völlig geklärten Einflusses der Polarisation die absoluten Zahlenwerte nicht genau sind, so kann doch über die Größenordnung kein Zweifel herrschen.

Die von mir gefundenen Werte sind von einer ganz anderen Größenordnung als die von Garrett und Willows, Garrett und G. C. Schmidt erhaltenen, wie das Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3

Beobachter	Salz	Temp.	Druck mm	Meßmethode	Beweglichkeit cm/sec
Garrett und Willows	ZnJ_2	360°	760	Luftstrom (Mc Clelland)	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$
Garrett	CdJ_2	215°	70 (760)	Plattenkondensator (J. J. Thomson)	$5 \cdot 10^{-3}$ $(4{,}6 \cdot 10^{-3})$
G. C. Schmidt	CdJ_2	319°	29,3 (760)	Luftstrom (J. J. Thomson)	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$ $(2{,}2 \cdot 10^{-3})$
Koether	CdJ_2	325°	760	Wechselfeld (Rutherford)	2,5

Die bei niedrigem Druck erhaltenen Werte habe ich auf 760 mm Hg umgerechnet unter der aus anderen Versuchen begründeten Annahme, daß zwischen Druck und Beweglichkeit Proportionalität besteht. Wenn auch wegen der verschiedenen Temperaturen und Drucke die Zahlen nicht direkt vergleichbar sind, so geben sie doch ein richtiges Bild der gefundenen Größenordnung. Wie aber bereits betont, kommt

den älteren Bestimmungen kein Wert zu. Doch stellte auch Garrett eine starke Zunahme der Ionengeschwindigkeit mit der Temperatur fest.

Erwähnt möge noch werden, daß Moreau[1]) für Ionen, die durch Dissoziation des Salzdampfes bei hohen Temperaturen gewonnen waren, nach Abkühlung derselben auf verschiedene Temperaturen von 170° bis 15° Beweglichkeiten fand zwischen 0,2 und 0,01 bei starken Konzentrationen und zwischen 0,95 und 0,02 bei geringen Konzentrationen des Salzdampfes. Die Abnahme der Beweglichkeit dieser Ionen mit Zunahme der Konzentration und Abnahme der Temperatur läßt sich wohl nur durch Clusterbildung erklären. Bei höheren Temperaturen und geringeren Konzentrationen würden sich diese Werte den von mir erhaltenen nähern.

VI. Die Theorien über die physikalische Natur des Ions

Zur Erklärung der bei Messung der Beweglichkeiten gefundenen Resultate sind zwei Theorien über die Natur des Ions aufgestellt worden: eine Komplextheorie — auch Clustertheorie genannt — und eine Theorie des einfach molekularen Ions; dazwischen Übergänge in vielen Schattierungen.

Die Theorien des einfachen Ions liefern an und für sich zu große Werte der Beweglichkeit, bedürfen daher, um die gemessenen Werte zu erzwingen, stets besonderer Zusatzannahmen, wie z. B. starker dielektrischer Reibung infolge der dielektrisch polarisierten Moleküle des umgebenden Mediums, Verkürzung der freien Weglänge der Ionen dadurch, daß ihre Ladung während Bruchteilen ihrer Wanderungszeit neutralisiert ist usw.; teils werden die erforderlichen Zusatzkräfte rein formal durch numerische Korrektionsfaktoren eingeführt, deren physikalische Deutung unbestimmt bleibt.

Die Komplextheorie, nach der sich um das Ion neutrale Moleküle herumlagern, liefert ohne besondere Zusatzkräfte Beweglichkeiten, die mit den gemessenen Werten gut übereinstimmen; als Schwäche derselben ist aber der Umstand zu bezeichnen, daß in kalten Gasen und Gasgemischen, selbst bei veränderten Versuchsbedingungen, bisher stets derselbe un-

1) G. Moreau, Ann. de chim. et phys., Juni 1906.

veränderliche Wert für die Beweglichkeit gefunden wurde. Die Komplexe müßten daher immer gleichartig sein und einen beträchtlichen Grad von Stabilität besitzen, was schwer verständlich ist. Alle anderen Erscheinungen dagegen: die gemessenen Werte der Beweglichkeiten, die Alterungserscheinungen, die Verschiedenheit der positiven und negativen Ionen und die im Sinne eines Komplexzerfalls erfolgende Zunahme der Beweglichkeit bei niedrigen Drucken, hohen Temperaturen und hohen Feldstärken, fügen sich nach dieser Theorie zwangloser dem allgemeinen Bilde ein.

Solange aber ein „experimentum crucis" noch nicht gefunden ist, sind keine überzeugend eindeutigen Beweisgründe für oder gegen die eine oder andere Theorie vorzubringen.

Ich halte es für verfrüht, auf Grund meiner Versuche Stellung zu diesen Theorien zu nehmen, um so mehr, da die Versuche bei verschiedenen Drucken noch fortgesetzt werden sollen. Nur so viel möge erwähnt werden, daß meine Beobachtungen mehr zugunsten der Clustertheorie sprechen. Nach ihr erklärt sich die Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit den Versuchsverhältnissen, besonders der Temperatur, der Wechselzahl und des Plattenabstandes, zwanglos.

Zusammenfassung

1. Es läßt sich eine zeitliche Konstanz der positiven Ionenemission heißer Salze durch Anwendung einer großen Oberfläche und bei Benutzung hoher Temperaturen gut erreichen.

2. Die nach der Rutherfordschen Wechselstrommethode gemessenen Beweglichkeiten der emittierten positiven Ionen der Silber- und Cadmiumhalogene betragen bei Temperaturen von 325° bis 425°C einige Zentimeter in der Sekunde.

3. Mit der Temperatur nimmt die Beweglichkeit der emittierten Ionen stark zu.

4. Steigerung der Wechselzahl bewirkt eine Vergrößerung der Beweglichkeit. Diese Erscheinung kann durch die Polarisation des Salzes vorgetäuscht werden und wird auf die hemmende Wirkung der auf der Oberfläche des Salzes zurückbleibenden, unbeweglichen negativen Ionen zurückgeführt.

5. Die Verschiedenheit der Beweglichkeit der Thermionen in den Ionenstrahlen je nach den Versuchsparametern, vor allem der Temperatur, des Weges und der Zeit, spricht mehr für eine Clustertheorie als für die Theorie des einfach molekularen Ions.

Die vorliegende Arbeit ist mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft ausgeführt worden; für die Bewilligung von Mitteln spreche ich derselben meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. W., Physikalisches Institut, Januar 1927.

(Eingegangen 31. Januar 1927)

7. *Über Ionenstrahlen;*
von Gerhard C. Schmidt

(Abhandlung II)

§ 1. Einleitung

Die vorliegende Abhandlung bildet die Fortsetzung meiner früheren Arbeit über denselben Gegenstand.[1]) In dieser habe ich nachgewiesen, daß zahlreiche Salze bei verhältnismäßig niederer Temperatur positive Ionen emittieren. Nur $BaCl_2$ und $PbCl_2$ senden im überwiegenden Maße negative Ionen aus. Ich konnte nachweisen, daß diese Erscheinungen im innigsten Zusammenhang mit den Vorgängen bei der Elektrolyse stehen: Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden hauptsächlich die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

Die Emission änderte sich im allgemeinen stark mit der Zeit. Meistens beobachtete man anfangs einen starken Strom, der schnell fiel und schließlich einem kleinen konstanten Endwert zustrebte. In anderen Fällen nahm der Strom anfangs zu, erreichte ein Maximum, um zuerst schnell und darauf langsam zu fallen, bis schließlich wieder ein ziemlich konstanter Endwert auftrat. Nur in vereinzelten Fällen beobachtete man anfangs eine starke Zunahme, die schließlich in

1) G. C. Schmidt, Ann. der Phys. 80. S. 588. 1926. Diese Arbeit steht im engsten Zusammenhang mit meiner früheren über Atomstrahlen, Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924 und meinen Arbeiten über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen, ebenda 35. S. 401. 1911; 41. S. 673. 1913; 66. S. 341. 1918; 72. S. 565. 1923. Im folgenden bezeichne ich diese Abhandlungen als Abh. I, II, III und IV, die Abhandlung über Atomstrahlen als Abh. V und die Abhandlung über Ionenstrahlen als Abh. VI.

einen konstanten hohen Endwert überging (vgl. Fig. 1). Daß diese Verschiedenheit von Verunreinigungen herrührt, war sehr wahrscheinlich, da verschiedene Präparate ein und desselben Salzes ganz abweichende Kurven gaben.

Um die Tatsache zu erklären, daß allein das eine Ion wandert und emittiert wird, hatte ich mir die folgende Vorstellung gebildet. Das Kristallgitter zerfällt bereits im festen Zustand bei höherer Temperatur in komplexe Aggregate, z. B.

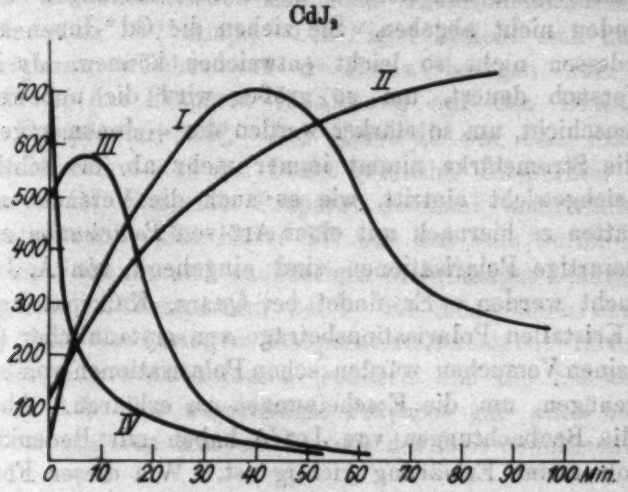


Fig. 1

zerfällt das Kristallgitter des Cadmiumjodids in Cd_nJ_{2n}-Aggregate, die analog wie in der Lösung in Cd^+ und $(Cd_{n-1}J_{2n})^-$ dissoziieren, von denen nur das leicht bewegliche Cd^+ bei der Elektrolyse wandert und allein emittiert wird. Die (Cd_nJ_{2n})-Aggregate werden durch die Komplexvalenzen zusammengehalten.

Die zeitliche Zunahme der Emission führte ich auf die sprengende Wirkung von Verunreinigungen, z. B. von Jod, zurück, eine Hypothese, die durch die Versuche von H. Bruns[1]) und Thönnessen[2]) bestätigt worden ist. Die zeitliche Abnahme erklärte ich ebenfalls auf Grund meiner Vorstellung

1) H. Bruns, Zeitschr. f. Physik 34. S. 751. 1925.
2) E. Thönnessen, ebenda; erscheint demnächst.

über die Komplexaggregate. Das Cadmiumjodid z. B. dissoziiert in das leicht bewegliche Cd^+ und in das unbewegliche $(Cd_{n-1}J_{2n})^-$. Wenn das Cd-Ion entweicht, bleibt der Rest negativ geladen zurück. Nur die Anionen, welche die +-Elektrode unmittelbar berühren, können ihre Ladung abgeben. Da es eine geraume Zeit dauert, bis diese an der Elektrode liegenden Aggregate weiter dissoziieren, so ist die Elektrode von einer schlecht leitenden Schicht umgeben. Die übrigen Anionen sind unbeweglich und können daher ihre Ladungen an die Elektroden nicht abgeben. Sie ziehen die Cd^+-Ionen an, die infolgedessen nicht so leicht entweichen können. Je länger der Versuch dauert, um so größer wird die unbewegliche Anionenschicht, um so stärker werden die +-Ionen angezogen, d. h. die Stromstärke nimmt immer mehr ab, bis schließlich ein Gleichgewicht eintritt, wie es auch die Versuche zeigen. Wir hätten es hiernach mit einer Art von *Polarisation* zu tun.

Derartige Polarisationen sind eingehend von A. Joffé[1]) untersucht worden. Er findet bei Quarz, Kalkspat und anderen Kristallen Polarisationsbeträge von erstaunlicher Größe. Bei meinen Versuchen würden schon Polarisationen von einigen Volt genügen, um die Erscheinungen zu erklären. Aber gerade die Beobachtungen von Joffé haben mir Bedenken erregt, ob meine Erklärung richtig ist. Wie dieser Forscher findet, wächst z. B. bei Quarz die Polarisation bei tiefen Temperaturen fast auf den Wert der angelegten Spannung, so daß nur ein kleiner Reststrom übrig bleibt, aber bereits bei 300° erreicht die Polarisation kaum einige Volt und vermindert den Strom nur unwesentlich. Wenn nun beim Quarz bereits bei 300° die Polarisation fast verschwindet, so ist anzunehmen, daß sie bei CdJ_2, AgCl und den anderen von mir untersuchten Salzen, die alle bei viel tieferen Temperaturen als Quarz schmelzen, bei noch viel niedrigeren Temperaturen zusammenbricht. Die zeitliche Abnahme der Emission habe ich aber bei den Salzen bei Temperaturen selbst über 300° stets beobachtet.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war 1. Präparate zu untersuchen, die so rein waren, wie es nach dem heutigen

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1920.

Stand der Technik sie herzustellen möglich ist, 2. den Grund aufzufinden, weswegen Präparate verschiedener Herkunft für die zeitliche Änderung häufig so ganz verschiedene Werte und Kurven liefern und 3. die Ursache der zeitlichen Änderung der Emission überhaupt zu ergründen.

Die beiden Figg. 1 und 2 geben einen Begriff, wie verschieden die zeitliche Emission bei ein- und demselben Salz sein kann. Die Zeiten sind in Minuten angegeben, die Stromstärken i in willkürlichen Einheiten (Elektrometerausschläge in 1 Min. etwa 10^{-14} Amp.). Die Fig. 1 bezieht sich auf ein CdJ_2-Präparat, welches von de Haen bezogen war. Bei Kurve I war das Präparat in Lösung auf den Draht gebracht, Temperatur 340°. Bei Kurve II war das Präparat durch Sublimation auf den Draht gebracht, Temperatur 315°. Bei Kurve III war das Präparat zweimal umkristallisiert, Temperatur 330°. Bei Kurve IV war das Salz durch Sublimation im Vakuum und nachheriges mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt, Temperatur 340°. Es möge noch erwähnt werden, daß die geringen Temperaturunterschiede nicht die Form der Kurve beeinflussen (sondern nur die Stärke der Emission), d. h. das ungereinigte Präparat gab auch bei anderen Temperaturen Kurven, die mit der Zeit zunahmen, also analog I.

Da die gereinigten Kahlbaumschen und Merckschen Präparate stets fallende Kurven, wie Kurve IV, gaben, so kann es kaum einem Zweifel unterliegen, daß die fallende Kurve charakteristisch ist für das reine Salz; man erkennt aber, daß Spuren von Verunreinigungen von ausschlaggebender Bedeutung für die Form der Emmissionskurve sein können. Die Fig. 2 gibt einige Versuche mit Silberjodid wieder. Beide AgJ-Präparate waren von mir hergestellt worden; das erste aus $AgNO_3$ und KJ, die von Merck als purissima bezogen waren. Das zweite Präparat (Kurve II) war nach dem

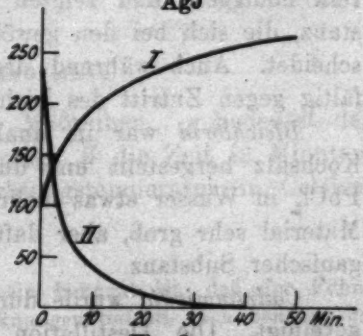


Fig. 2

Tubandtschen Verfahren (vgl. später) gewonnen und muß daher als besonders rein bezeichnet werden. Auch hier erkennt man wieder den enormen Einfluß der Verunreinigungen.

§ 2. Darstellung der Präparate

Im Gegensatz zu meinen früheren Arbeiten, wo ich möglichst viele Salze untersucht habe, die als purissima bezogen, aber im allgemeinen keiner weiteren Reinigung unterworfen wurden, habe ich mich diesmal auf wenige Salze beschränkt, die aber auf das sorgfältigste gereinigt wurden. Von vornherein waren Salze ausgeschlossen, die sich bei höheren Temperaturen zersetzen, wie die Halogensalze des Zinks (Abh. IV, S. 574) oder die sich leicht mit Feuchtigkeit umsetzen, wie $AlCl_3$, $FeCl_3$.

Silbersalze wurden nach dem Verfahren von Tubandt[1]) dargestellt. Die Ausgangsmaterialien waren $AgNO_3$, NaCl und KJ. Diese Salze, als purissima von Merck oder Kahlbaum bezogen, wurden in Leitfähigkeitswasser gelöst und durch Glaswolle filtriert, um sie von den suspendierten Teilchen zu befreien. Von jetzt an kamen sie mit organischer Substanz (Filtrierpapier) nicht mehr in Berührung. Nach dem Umkristallisieren wurde durch Fällen im roten Licht AgJ und AgCl gewonnen. Durch Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser wurden sie ausgewaschen, wobei sehr große Mengen von Wasser gebraucht wurden. Geschmolzen waren die Salze rein honiggelb und zeigten keine Spur von organischer Substanz, die sich bei den gewöhnlichen Präparaten als Kohle abscheidet. Auch während der Untersuchung waren sie sorgfältig gegen Zutritt des Lichts geschützt.

Bleichlorid war in analoger Weise aus Bleinitrat und Kochsalz hergestellt und durch Dekantieren gewaschen. Da $PbCl_2$ in Wasser etwas löslich ist, so waren die Verluste an Material sehr groß, aber dafür war es ebenfalls frei von organischer Substanz.

Cadmiumjodid wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt. Die Destillation im Vakuum führte zu keinem reinen Präparat.

---

1) C. Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 115. S. 105. 1921.

§ 3. Die Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher, ich verweise deswegen auf die Beschreibung in Abh. VI, S. 589. Die Temperatur des Heizdrahtes wurde aus der Widerstandsänderung bestimmt; als Fixpunkte zur Eichung wurden die bekannten Schmelzpunkte einiger Salze benutzt. Der Widerstand des Drahtes wurde zu Anfang und am Ende der Versuchsreihe gemessen, er war stets etwas verschieden, was sich wohl auf Gasabgabe und vielleicht auch auf geringe chemische Umsetzung mit den darauf gebrachten Salzen erklärt. Die Widerstandsänderungen waren aber so klein, daß sie für das Folgende nicht in Betracht kommen. Das Konstanthalten der Temperatur wurde durch eine ständige, wenn auch geringe Regulierung des Heizstroms erreicht.

Erwähnt muß noch werden, daß der Nullpunkt des Galvanometers in der Wheatstoneschen Brücke infolge elektrostatischer Aufladung sich etwas verschob, wenn man die Spannung anlegte bzw. kommutierte. Um den jetzt herrschenden Nullpunkt festzustellen, wurde das Galvanometer kurz geschlossen. In den feuchten Sommermonaten war die Isolation trotz Anwendung von Bernstein manchmal nicht ausreichend. Durch Bestreichen mit heißer Luft mittels des Föhnapparates[1]) konnte die Isolation aber stets so verbessert werden, daß das Elektrometer in 1 Min. höchstens um ein paar Skalenteile fiel.

§ 4. Einige Meßreihen

Ich gebe zunächst einige Meßreihen. p bedeutet der Druck, V die angelegte Spannung, Z die Zeit in Minuten, i die Stromstärke, t die Beobachtungstemperatur in Celsiusgraden.

1) Ich weiß nicht, ob es allgemein bekannt ist, daß der Föhnapparat ein überaus wirksames Trocknungsmittel ist. Ich benutze ihn öfters in der Vorlesung z. B. bei den elektrostatischen Versuchen. Nachdem ich die betreffenden Apparate mit Bernsteinisolation versehen habe, die ich eventuell unmittelbar vor der Benutzung mit dem Föhnapparat trockne, gelingen alle Versuche sicher selbst in der feuchtesten Luft.

Tabelle 1

AgJ $p = 0{,}06$ mm. $V = +8$ Volt.

Z	i	t	Z	i	t
	11	100°	0	44	300°
			2	30	
0	53	140°	5	17	
2	33				
6	30		0	85	340°
11	28		3	78	
16	25		8	77	
21	22		13	77	
30	21				
40	18		0	1080	380°
			3	1100	
0	10	155°	8	1090	
5	7		20	1080	
10	6				
15	6		0	170	340°
			3	158	
0	4	180°	8	132	
4	3				
10	2		0	19	300°
			5	18	
0	19	220°	20	17	
5	9				
10	6			2	255°
				0	220°
0	60	255°			
5	30				
10	12				
15	11				

Tabelle 2

AgJ $p = 0{,}01$ mm $V = +8$ Volt

Z	i	t	Z	i	t
	1	100°	0	296	340°
			2	292	
	7	140°	10	284	
	1,5	175°	15	280	
			25	278	
	7	210°			
			0	35	300°
	21	250°	5	30	
0	190	300°	10	29	
4	68		15	28	
6	46		20	27	
11	34				
16	26			1	250°
31	25			0	220°
30	24				

Man erkennt aus diesen Tabellen den enormen Abfall mit der Zeit, namentlich bei niederer Temperatur. Tatsächlich ist der Abfall noch viel größer, als es die Zahlen angeben, denn es dauerte stets eine gewisse Zeit, bis die Temperatur einreguliert war, und inzwischen wurde die Emission rapide kleiner. Ich habe öfters die Beobachtung gemacht, daß während des Einregulierens, also während die Temperatur noch niedriger war, das Elektrometer aus der Skala herausschlug, um in ein paar Minuten beinahe auf Null herabzusinken (vgl. Tabelle 3). Bei höheren Temperaturen werden die Ströme konstanter; in der Nähe des Schmelzpunkts und über denselben werden sie sogar ganz konstant, wie frühere Versuche von mir und demnächst zu veröffentlichende Versuche des Herrn Weitkamp zeigen. Wegen des enormen Abfalls erklärt es sich auch, daß man eventuell bei höherer Temperatur kleinere Stromstärken erhält, als bei niederer Temperatur.

Tabelle 3

AgCl $p = 0{,}02$ mm $V = +8$ Volt

Z	i	t	Z	i	t
0	58	280°	0	35	390°
2	40		4	40	
4	31		9	46	
6	25		15	52	
11	17		20	56	
16	13		25	70	
21	12		30	79	
30	12		0	236	420°
0	157	305°	5	215	
2	142		15	266	
6	103		0	1020	435°
11	197		5	1031	
16	201		10	1026	
26	255				
31	221		0	436	420°
40	195		3	446	
50	195		8	446	
			15	430	
0	1240	330°			
2	175		0	166	390°
4	9		5	164	
8	2			12	350°
	4	350°		3,5	330°

Dasselbe Präparat wurde nochmals erhitzt und abgekühlt.

Tabelle 4

AgCl $p = 0{,}08$ mm $V = +8$ Volt

Z	i	t	Z	i	t
	4	330°	0	540	420°
			5	535	
	9	350°	10	505	
0	35	370°	15	520	
5	35		25	535	
0	128	390°	0	210	390°
2	130		5	265	
10	130				
15	130		0	59	370°
			10	60	
0	395	420°			
7	403			15	350°
12	403			6	33°
17	403				
22	402				
27	408				
40	403				
0	1278	435°			
5	1290				
10	1290				
20	1280				

Wir haben hier ein gutes Beispiel dafür, wie enorm die Emission mit der Zeit fallen kann, vgl. Tabelle 3 bei 330°. Hier sinkt der Strom in 8 Minuten von 1240 beinahe auf Null. Man erkennt weiter, daß man bei hohen Temperaturen konstante, mit der Zeit sich nicht ändernde Werte erhält; diese Zahlen hängen aber von der Vorgeschichte ab, d. h. ob das Präparat vorher erhitzt war auf höherer Temperatur oder nicht. So erhält man bei 420° einen langsam zunehmenden Wert (von 236 bis 266); nachdem das Salz auf 435° erhitzt war, war die Stromstärke etwa 430, also beinahe doppelt so groß. Nach dem Abkühlen und Wiedererhitzen wurde ein nahezu ebenso großer Strom erhalten (Tabelle 4), der aber nach dem Erhitzen auf 435° auf 535 stieg, als die Temperatur wieder auf 420° eingestellt war. Es ergibt sich somit, daß man *bei einer und derselben Temperatur ganz beliebige Emissionen erhalten kann, je nach dem Augenblick, in welchem man beobachtet und je nach der Vorgeschichte. Nur bei höheren Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunkts und über den*

Schmelzpunkt werden die Stromstärken unabhängig von der Zeit und der Vorgeschichte. Hingewiesen möge noch werden auf die ganz unregelmäßige Kurve bei 305°.

Cadmiumjodid. Beim Cadmiumjodid waren die Resultate regelmäßiger insofern, als stets ein Abfall auftrat und die Stromstärke mit der Temperatur stets zunahm. Den enormen Abfall wie bei AgCl (Tabelle 3 bei 330°) habe ich hier nie beobachtet. Da ich in meinen früheren Abhandlungen bereits zahlreiche Beobachtungsreihen mit CdJ_2 gegeben habe und die neuen mit dem gereinigten Salz angestellten analog verlaufen, teile ich keine Kurven mit.

Bleichlorid. Auch hier trat ein Abfall mit der Zeit ein. Im Gegensatz zu den Ag- und Cd-Salzen, bei denen nur +-Ionen emittiert wurden, wurden beim $PbCl_2$ nur —-Ionen ausgesandt. Frühere Versuche (Abh. V, S. 347), die mit einem nicht ganz reinen Präparat angestellt waren, gaben, wenn auch im überwiegenden Maße, —-Ladungen, doch daneben +-Ionen. Letztere rühren also von Verunreinigungen her. Da bei der Elektrolyse des festen $PbCl_2$ allein das —-Ion wandert, so bestätigen die neuen Versuche den von mir aufgestellten Satz III: Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

Fassen wir das Ergebnis dieses Paragraphen zusammen, so lautet es: *Bei niederen Temperaturen nimmt bei den reinen Salzen AgJ, AgCl, CdJ_2, $PbCl_2$, ThCl, ThBr, ThJ die Emission stets mit der Zeit ab; bei höheren Temperaturen wurde bei AgCl vereinzelt ein Steigen oder eine ganz unregelmäßige Kurve beobachtet, die aber bei noch höherer Temperatur wieder in ein Fallen überging. Bei den anderen Salzen wird die Emission mit der Zeit stets kleiner. In der Nähe des Schmelzpunkts ist die Emission zeitlich konstant.* Ich habe noch versucht, die Kurven durch die bekannten Formeln für mono- und bimolekulare Reaktionen wiederzugeben, da die Formeln aber versagten, übergehe ich die Rechnungen.

§ 5. Einfluß von Verunreinigungen auf den zeitlichen Verlauf der Emission

Es galt jetzt den Grund für die zeitliche Zunahme der Emission aufzufinden. Reine Präparate von CdJ_2 gaben stets fallende Kurven; auch das de Haensche Präparat, das ursprünglich mit der Zeit steigende Werte lieferte, zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren eine fallende Kurve, die sich nicht änderte, wenn man das Salz weiter umkristallisierte. Wenn es auch kein Interesse hat, zu wissen, welche Verunreinigungen in dem ursprünglichen Präparat waren, so ist es doch wichtig, den Mechanismus, welcher diese Änderung hervorruft, festzustellen. Um diesen aufzuklären, wurden folgende Versuche gemacht. Zunächst wurde das de Haensche Präparat im Vakuum destilliert, aber die steigende Kurve blieb. Dasselbe war der Fall, wenn man die Substanz durch Sublimation oder in Lösung auf den Pt-Draht brachte. Hieraus mußte geschlossen werden, daß die Verunreinigung, falls sie die Ursache der Erscheinung war, mit überdestilliert, also flüchtig ist; es kamen daher vor allem Eisen- und Zinkjodid in Frage. Da die chemische Untersuchung keine Spur von Eisen, wohl aber Zink ergab, wurde dem gereinigten Kahlbaumschen CdJ_2 eine *Spur* von Zinkjodid beigegeben und dies Gemisch in Lösung auf den Draht gebracht.

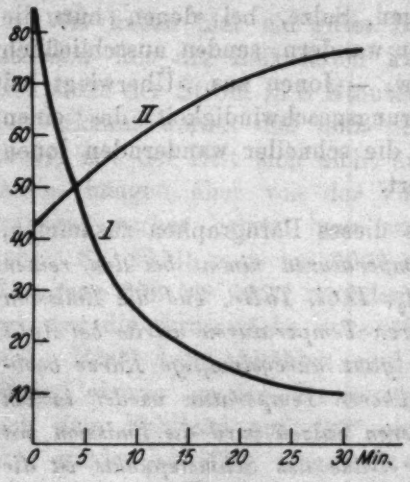


Fig. 3

Man erkennt deutlich, wie der Abfall (Kurve I, $t = 340°$) durch die zugesetzte Spur von ZnJ_2 in eine steigende Kurve (Kurve II, $t = 380°$) übergeht. Die Menge des zugefügten ZnJ_2 war viel zu klein, als daß sie diese großen Ströme hervorrufen konnte. Da ferner reines ZnJ_2 ebenfalls eine fallende Kurve gibt und seine Menge wegen der Flüchtigkeit mit der Zeit abnimmt, so hätte man, falls die Ströme von

dem ZnJ_2 herrührten, auch bei dem Gemisch eine fallende Kurve erwarten müssen.

Um den Prozeß weiter aufzuklären, wurde dem reinen CdJ_2 eine Spur Jod zugemischt und das Gemisch als Lösung auf den Draht gebracht. Die Fig. 4 gibt die Versuche wieder; die Temperatur betrug 340°, der Druck 0,008 mm: I bezieht sich auf das reine CdJ_2, II auf $CdJ_2 + J_2$. Man ersieht aus der Figur, daß Jodzusätze die Emission steigerte, was mit meinen früheren Beobachtungen (Abh. V, S. 356) übereinstimmt, aber die Kurve bleibt eine fallende. Das durch die Zersetzung von ZnJ_2[1]) entstehende Jod kann somit nur indirekt das Steigen bewirken. Vielleicht verläuft der Vorgang folgendermaßen. Je länger erhitzt wird, um so stärker zersetzt sich das ZnJ_2 (Abh. IV, S. 574); es entsteht daher mit der Zeit immer mehr Jod, das die großen Molekularaggregate sprengt und dadurch die Emission steigert (vgl. § 1) und die fallende Kurve in eine steigende verwandelt.

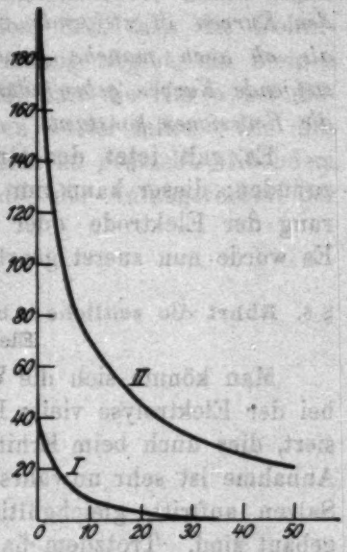


Fig. 4

Zugunsten der Auffassung, daß es ein chemischer Prozeß ist, der das Steigen bewirkt, sprechen noch zahlreiche Versuche, die ich mit Gemischen durchgeführt habe, bei denen eine chemische Umsetzung ausgeschlossen war, z. B. CdJ_2 + 1 Proz. KJ; AgJ + 1 Proz. KJ; AgJ + 50 Proz. KJ; AgJ + 99 Proz. KJ AgJ + 1 Proz. $AgNO_3$; AgCl + 1 Proz. $PbCl_2$; stets war die Kurve fallend.

Ich möchte aber aus diesen Versuchen nicht den Schluß ziehen, daß das Steigen *stets* durch chemische Umsetzungen hervorgerufen wird. Die Versuche mit dem reinen AgCl sprechen hiergegen. Ich habe keinen Grund anzunehmen,

1) ZnJ_2 zersetzt sich bei höherer Temperatur (vgl. Abh. IV, S. 574).

daß dieses Präparat verunreinigt war und das vereinzelt hier auftretende Steigen durch einen chemischen Prozeß bedingt wird.

Fassen wir das Ergebnis dieses Paragraphen zusammen, so lautet es: *Fallende Kurven sind bei niederen Temperaturen das Normale; durch chemische Umsetzungen, die durch die Gegenwart von Verunreinigungen bedingt sind, können die fallenden Kurven in steigende verwandelt werden. Es scheint aber, als ob auch manche reine Salze bei gewissen Temperaturen steigende Kurven geben können. Bei höheren Temperaturen sind die Emissionen konstant.*

Es galt jetzt den Grund für den zeitlichen Abfall aufzufinden; dieser kann nur liegen entweder in einer Veränderung der Elektrode oder in einer Veränderung des Salzes. Es wurde nun zuerst geprüft, ob die Elektrode sich polarisiert.

§ 6. Rührt die zeitliche Abnahme von einer Veränderung der Elektrode her?

Man könnte sich die Vorstellung bilden, daß ähnlich wie bei der Elektrolyse vieler Lösungen sich die Elektrode polarisiert, dies auch beim Erhitzen der festen Salze aufträte. Die Annahme ist sehr unwahrscheinlich, da die Abnahme bei allen Salzen auftritt, gleichgültig aus welchen Elementen sie aufgebaut sind. Trotzdem habe ich sie geprüft. An Stelle des Pt-Drahtes wurde ein gereinigter Silberdraht von 0,1 mm Durchmesser ausgespannt und längere Zeit im Vakuum geglüht. Hierbei mußte man äußerst vorsichtig sein, da er leicht durchschmolz. Es gelang, ihn so zu reinigen, daß er bei der Versuchstemperatur keine Ionen aussandte. Er wurde jetzt in geschmolzenes AgJ getaucht und die Emission untersucht. Die Kurve war, wie bei Pt, fallend. In diesem Fall konnte sich, falls eine Umsetzung auftrat, nur wieder AgJ bilden, eine Polarisation des Drahtes war somit ausgeschlossen. Aus diesem Versuch geht also hervor, daß *die zeitliche Änderung der Emission nicht auf eine Veränderung der Elektrode zurückgeführt werden kann.* Es muß somit der Grund für die zeitliche Abnahme in dem Salz liegen.

§ 7. Polarisation des Salzes

Nach meiner in der Einleitung dargestellten Hypothese soll die zeitliche Änderung von einer infolge Entweichens

der +-Ionen immer stärker werdenden —-Ladung des zurückgebliebenen Salzes herrühren, das seine —-Ladung wegen der Unbeweglichkeit der —-Ionen nicht an die Elektrode abgeben kann. Diese Hypothese läßt sich prüfen, indem man die +-Ionen am Entweichen verhindert; dann darf die Emission nicht kleiner werden, d. h. die Kurve nicht weiter fallen. Vielmehr muß man erwarten, daß, falls die Polarisationsschicht allmählich ihre —-Ladung abgibt, ein Steigen der Kurve erfolgt. Auf keinen Fall darf die Kurve bei Behinderung der Abgabe von +-Ionen weiter fallen. Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Nachdem durch einige Beobachtungen mit CdJ_2 der Anfangsverlauf der Kurve festgestellt war, wurde an den Pt-Draht — 8 Volt gelegt. Dies genügte, um die Emission zu verhindern; darauf wurde kommutiert und der weitere Verlauf der Kurve festgestellt. Die Fig. 5 gibt die Versuche wieder; während des gestrichelten Teils der Kurve lagen — 8 Volt an dem Draht. Man erkennt deutlich, daß *die Emission abnimmt, gleichgültig, ob die Ionen emittiert werden oder nicht.* Versuche mit AgJ gaben das Gleiche. Dies Ergebnis steht mit meiner obigen Hypothese im schroffsten Gegensatz und kann daher die Erklärung, welche ich für den zeitlichen Abfall gegeben habe, nicht aufrecht erhalten werden.

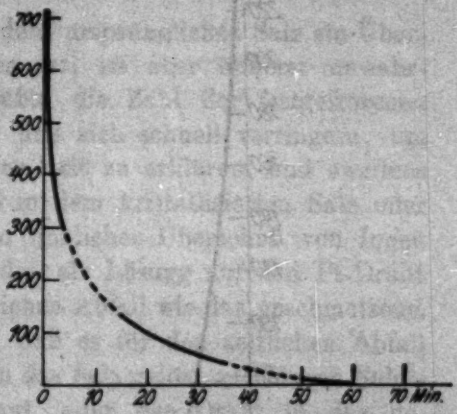


Fig. 5

Es erhebt sich nun die Frage, wie ist die zeitliche Abnahme zu erklären? Im Anschluß an die Versuche von Joffé habe ich mir die Frage vorgelegt, ob dieselbe nicht auf festgefrorene Ionen zurückgeführt werden könnte.

§ 8. Das Festfrieren der Ionen

Wie Joffé nachgewiesen hat, kann man die Ionen dadurch, daß man den Kristall erhitzt und hierdurch weitgehend

dissoziiert und darauf plötzlich abkühlt, festfrieren. Bei meinen Versuchen wird der Draht in das geschmolzene, stark dissoziierte Salz getaucht; beim Herausnehmen kühlt es sich plötzlich ab, die Ionen können sich eventuell nicht so rasch miteinander vereinigen, sie sind festgefroren. Erhitze ich nun das Salz, so wird anfangs wegen der großen Anzahl von Ionen

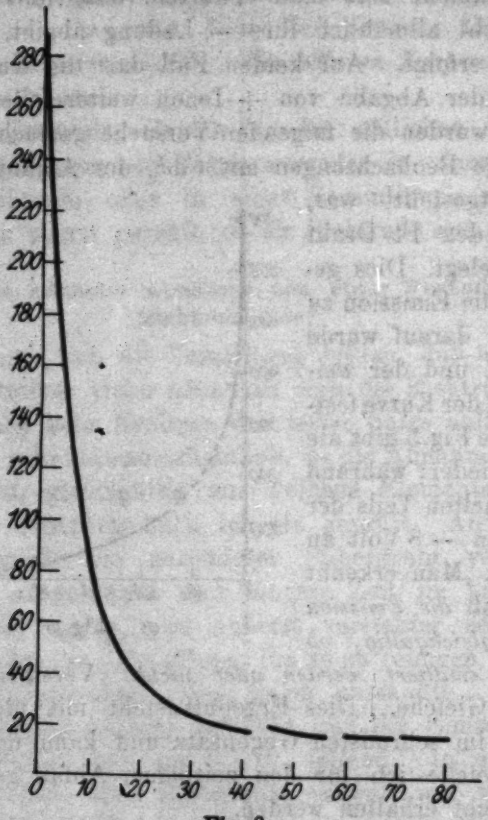


Fig. 6

der Strom sehr groß sein; da aber wegen der hohen Temperatur die Ionen sich leicht mit einander vereinigen, so nimmt ihre Zahl und damit auch die Emission ab. Nach dieser Hypothese wird somit die zeitliche Abnahme darauf zurückgeführt, daß durch das plötzliche Abkühlen ein Überschuß von Ionen in dem Salz entsteht, der allmählich infolge Wiedervereinigung abnimmt. Diese Hypothese läßt sich prüfen. Man

hält den Draht längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur bis Gleichgewicht eingetreten ist, kühlt ab und kehrt darauf zur ursprünglichen Temperatur zurück. Da bei der niederen Temperatur keine Wiedervereinigung stattfindet, so muß bei der Rückkehr zur ursprünglichen Temperatur die Emission ebenso groß sein, wie am Schluß der ersten Reihe. Tatsächlich zeigen dies die Versuche, die Fig. 6 wiedergibt mit AgJ, $p = 0{,}012$ mm, $t = 340°$. Während des nicht ausgezogenen Teils der Kurve wurde das Salz auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erkennt aus der Kurve, daß *wenn man das Salz abkühlt und wieder zur ursprünglichen Temperatur zurückkehrt, man die gleiche Emission wie am Schluß der vorhergehenden Reihe erhält.*

Die Hypothese, daß in dem ursprünglichen Salz ein Überschuß von Ionen festgefroren ist, ist aber äußerst unwahrscheinlich, denn erstens müßte die Zahl der festgefrorenen Ionen eine sehr große sein und sich schnell verringern, um die enorme Änderung mit der Zeit zu erklären, und zweitens müßte man annehmen, daß in dem kristallisierten Salz oder direkt gefällten Präparat ein ähnlicher Überschuß von Ionen vorhanden ist, denn auch das als Lösung auf den Pt-Draht gebrachte Salz zeigt den gleichen Abfall wie das geschmolzene. Versuche mit CdJ_2 zeigten, daß es für den zeitlichen Abfall ganz gleichgültig ist, ob man das Salz gelöst oder durch Sublimation auf den Draht bringt, oder den Draht in das geschmolzene Präparat taucht. Das gefällte, vorher nicht erhitzte AgJ verhielt sich genau wie das geschmolzene.

Die Hypothese, daß die festgefrorenen Ionen irgendwie eine Rolle bei der Emission spielen, wird aber durch die folgenden Versuche direkt widerlegt.

§ 9. Leitfähigkeit von schnell und langsam abgekühltem AgJ

Wird durch das plötzliche Abkühlen eine große Anzahl von Ionen festgefroren, die sich nur allmählich miteinander vereinigen, so muß die Leitfähigkeit im festen Zustand bei dem plötzlich abgekühlten Salz eine größere sein und diese muß wegen der Wiedervereinigung anfangs schnell und nachher allmählich kleiner werden. Um dies zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit von festem AgJ, das auf Quarz geschmolzen und

plötzlich abgekühlt war, in bekannter Weise mit der Kohlrauschschen Brücke gemessen. Darauf wurde die Leitfähigkeit desselben Präparats gemessen, nachdem es sich ganz langsam auf die gewünschte Temperatur abgekühlt hatte. Es ergab sich stets *eine größere Leitfähigkeit des plötzlich abgekühlten Präparats, aber die Leitfähigkeitsänderung war sehr klein, wenn man das Salz darauf längere Zeit erhitzte.* Nach Beendigung meiner Versuche fand ich, daß diese Erscheinung schon bekannt ist. So schreibt Tubandt[1]): Man kann häufig beobachten, daß rasch auf niedrige Temperatur abgekühlte Salzschmelzen ein merklich höheres Leitvermögen besitzen, als zuvor längere Zeit bei höherer, der Rekristallisation günstiger Temperatur erhaltene.

Die Versuche zeigen jedenfalls, daß *die enorme Änderung der Emission nichts mit der ganz unbeträchtlichen Änderung der Leitfähigkeit des festen Salzes zu tun hat.*

§ 10. Schluß

Ich habe in meinen früheren Arbeiten an den verschiedensten Stellen auf die Analogie zwischen den Erscheinungen der Emission von Ladungen und denen der Elektrolyse des festen Salzes aufmerksam gemacht. Die in Abb. V aufgestellten Sätze I, II, III und der in Abb. IV ausgesprochene Satz IV zeigen deutlich, daß beide Erscheinungen eng miteinander verknüpft sind. Die Versuche in den vorhergehenden Paragraphen weisen aber auf Unterschiede hin. In der Tat ist *für die Leitfähigkeit des festen Salzes das ganze Salz maßgebend, für die Emission dagegen nur die Oberfläche. Die rapide Abnahme der Emission mit der Zeit beweist, daß die Oberfläche sich stark verändert, während die konstante Leitfähigkeit des festen Salzes zeigt, daß derartige Vorgänge im Innern nicht auftreten.* Wir kennen nun eine Reihe von Erscheinungen, die beweisen, daß die Oberflächen wohl aller Körper sich ändern. Ich denke hierbei z. B. an die lichtelektrische Ermüdung, an die Passivität mancher Metalle, an die Abnahme der Emission bei den Wehneltschen Oxyden usw. Von Hallwachs und seinen Schülern ist nachgewiesen worden, daß die lichtelek-

1) C. Tubandt, Zeitschr. f. Elektroch. S. 317. 1923.

trische Ermüdung von selbst erfolgt, d. h. nicht durch die Bestrahlung hervorgerufen wird oder durch die Gegenwart von Sauerstoff bedingt wird. Analog finde ich, daß die Emission abnimmt bei Luftzutritt oder im Vakuum, ferner gleichgültig ob Ionen entweichen oder nicht. Hierhergehörige Erscheinungen findet man auch bei der Passivität. Die frische Bruchfläche des Chroms ist aktiv, sie wird aber nach einiger Zeit passiv. Worin besteht nun diese Änderung der Oberfläche?

Da die Emission mit der Zeit bei *allen* Salzen abnimmt, so muß hier eine allen Körpern gemeinsame Ursache vorliegen. Diese kann, soweit ich übersehe, nur in okkludierten Gasen liegen. Beim Erhitzen entweicht das gelöste Gas und hierbei wird das Kristallgitter gestört, so daß Ionen frei werden, die entweichen können. Je länger man erhitzt, um so geringer ist der Gehalt an Gasen, um so geringer ist daher auch ihre Wirkung und damit nimmt die Emission ab. Analog wäre auch die Wirkung beim lichtelektrischen Effekt. Ich halte es aber für verfrüht, hierauf näher einzugehen, bevor nicht durch weiteres experimentelles Material die Analogie zwischen allen Erscheinungen, die sich auf der Oberfläche abspielen, sichergestellt ist. Hierauf hoffe ich in meiner nächsten Arbeit zurückzukommen.

Ergebnisse

1. Es wird die Emission von Ionen bei den möglichst rein dargestellten Salzen AgCl, AgJ, $PbCl_2$ und CdJ_2 untersucht. $PbCl_2$ sendet nur —-Ionen, die übrigen Salze nur +-Ionen bei niederen Temperaturen aus.

2. Die Emission nimmt im allgemeinen mit der Zeit ab, bei manchen Temperaturen äußerst schnell, z. B. bei AgCl bei 330° von 1240 bis 2 in 8 Minuten. Bei höheren Temperaturen wurde bei AgCl vereinzelt ein Steigen oder eine ganz unregelmäßige Kurve beobachtet, die aber bei noch höheren Temperaturen wieder in ein Fallen überging. In der Nähe des Schmelzpunktes ist die Emission zeitlich konstant.

3. Fallende Kurven sind bei niederen Temperaturen und bei reinen Salzen das Normale; durch chemische Umsetzungen, die durch die Gegenwart von Verunreinigungen bedingt sind, können die fallenden Kurven in steigende verwandelt werden.

Es scheint aber, als ob auch manche reine Salze (z. B. AgCl) bei gewissen Temperaturen steigende Kurven geben können.

4. Die zeitliche Änderung der Emission rührt nicht von einer Veränderung (Polarisation) der Elektrode her.

5. Die Emission nimmt mit der Zeit ab, gleichgültig ob Ionen emittiert werden oder nicht. Die Änderung der Emission rührt also auch nicht von einer Polarisation des Salzes her.

6. Die zeitliche Änderung der Emission rührt auch nicht daher, daß durch plötzliches Abkühlen Ionen festgefroren werden, die sich darauf allmählich miteinander vereinigen.

7. Rasch auf niedrige Temperatur abgekühlte Salzschmelzen besitzen ein merklich höheres Leitvermögen als zuvor längere Zeit bei höherer, der Rekristallisation günstiger Temperatur erhaltene.

8. Die Änderung der Emission mit der Zeit rührt daher, daß die Oberfläche des Salzes sich verändert, während die konstante Leitfähigkeit des festen Salzes zeigt, daß derartige Vorgänge im Innern nicht auftreten.

9. Es wird auf die Analogie dieser Vorgänge mit der lichtelektrischen Ermüdung und der Passivität hingewiesen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft durchgeführt. Für die Bewilligung von Mitteln spreche ich derselben meinen herzlichsten Dank aus.

Münster i. W., Physikalisches Institut, Januar 1927.

(Eingegangen 31. Januar 1927)

8. *Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik;*

(Berichtigung und Ergänzung)

von W. Alexandrow

In der erwähnten Arbeit[1]) sind in § 3 und § 4 aus der noch nicht abgeschlossenen Rechnung zu weitgehende Schlüsse gezogen worden. Die Dissoziationsarbeit ist auf S. 613 mit 2,9 Volt nach dem heutigen Stand der Forschung zu niedrig in Rechnung gesetzt worden. Aber auch abgesehen davon, bedeutet mein Parameter E nicht die Gesamtenergie, sondern (wie auf S. 605 ersichtlich) Gesamtenergie vermindert um die Kernenergie. Statt E sollte es etwa E^* heißen, wobei

$$E^* = E - \frac{e^2}{2\sigma}$$

ist. Das in § 3 angesetzte Laplacesche Integral ist in einem *reellen Intervall* genommen; und deshalb würden die Schlüsse des § 3 möglicherweise zu irgendwelchen speziellen Lösungen, nicht aber notwendig zu *Gleichgewichtslösungen* führen. Wie ich dies in der Einleitung auf S. 604 erwähne, sind notwendig noch die *Gleichgewichtsbedingungen* (etwa als Forderung der minimalen potentiellen Energie) heranzuziehen; und es ist *nicht zu erwarten*, wie ich glaubte, daß die *Kernabstände sich ohne solche Gleichgewichtsbedingungen bestimmen lassen.* Die Fehlschlüsse am Ende des § 3 sind auf die *nicht genügend scharfe Bestimmung des Verhaltens der Lösungen im Unendlichen* zurückzuführen, die nach den bekannten Sätzen von Poincaré[2]) über das asymptotische Verhalten der Integrale sich verschärfen läßt.

Und doch sind die auf S. 613 bestimmten Grenzen, *namentlich die Heliumionterme*, wie ich unten zeige, *irgendwie mit dem Problem des Wasserstoffmolekülions verknüpft.*

1) Ann. d. Phys. 81. S. 603. 1926.

2) Vgl. z. B. E. Picard, Traité d'Analyse III. S. 387. 1896.

Die Gleichung (I) auf S. 608 ist richtig. Was nun aber die *Behandlung der zweiten Gleichung (1a)* betrifft, so möchte ich im folgenden verschiedene Wege besprechen, die möglicherweise zu ihrer richtigen Lösung führen, ohne daß es mir bis jetzt gelungen ist, diese Wege zu Ende zu gehen.

1. Komplexe Behandlung und die Analogie mit dem Kepler-Problem.

Das Problem des H_2-Molekülions zeigt eine weitgehende Analogie mit dem Kepler-Problem, wie es Schrödinger zunächst nach seiner Theorie behandelte. Denken wir uns das Integral (7)

$$z = \int e^{-\vartheta \xi u} \varphi(u)\, du$$

auf einem komplexen Wege genommen. Das Verhalten der Funktion $\varphi(u)$, die der Gleichung (11) genügt, im Unendlichen ist nach den oben erwähnten Sätzen von Poincaré bekannt. Die Funktion hat zwei Verzweigungsstellen $u = \pm 1$. Bei $u = +1$ ist auf S. 611 das Verhalten der Funktion bestimmt worden, und ebenso läßt es sich auch bei $u = -1$ bestimmen. Ich will, um die Analogie mit dem Kepler-Problem hervortreten zu lassen, dieses Verhalten in anderen Bezeichnungen beschreiben. Führen wir, wie in jenem Problem, die Bezeichnungen

$$\alpha_{1,2} = \pm 2\sqrt{\frac{Rh}{-E}} + n_3 + 1$$

ein, wobei abweichend nur *der Faktor 2, entsprechend den 2 Kernen* auftritt, so ist auch die Verzweigung, wie im Kepler-Problem von der Form

$$(u-1)^{\alpha_1 - 1} \qquad \text{bzw.} \qquad (u+1)^{\alpha_2 - 1}.$$

Die um die Verzweigungsstellen genommenen Laplaceschen *Schleifenintegrale* z_1, z_2 konvergieren bekanntlich (nach Poincaré) und stellen die linear unabhängigen Lösungen von (1a) (zweite Gleichung) dar, die sich im Unendlichen wie

$$\xi^{-\alpha_1} e^{-\vartheta \xi} \qquad \text{bzw.} \qquad \xi^{-\alpha_2} e^{+\vartheta \xi}$$

verhalten. Wäre nun das Doppelschleifenintegral nicht identisch 0, so würden sich die weiteren Schlüsse wie beim Kepler-Problem gestalten, und man käme dann zum Schluß, daß $\alpha_{1,2}$

ganze Zahlen sein müssen; dies führt aber, *abgesehen von der Kernenergie*, zum *Heliumionterm*

$$-E^* = \frac{Rh}{\left(\frac{n}{2}\right)^2}.$$

Nun ist es aber eine berüchtigte Schwierigkeit, die Übergangsrelation zwischen dem Doppelschleifenintegral und den Schleifenintegralen z_1 und z_2 zu finden (das sind ja Probleme „im Großen"); diese Schwierigkeit wird beim Kepler-Problem nur durch die vollständige Beherrschung des Integranden der Laplaceschen Transformation überwunden.

Und ich glaube auch, daß das Doppelschleifenintegral hier wirklich identisch Null ist (*das beweise ich übrigens unter 2.*), da sonst die zweite Gleichung (1a) bei allen Werten der Parameter eine bei $\xi = \pm 1$ endliche Lösung hätte. Trotzdem habe ich das Gefühl, daß man hier nahe an der richtigen Lösung vorbeistreift.

2. Behandlung mit dem Reihenansatz

Man kann versuchen, die 2. Gleichung (1a) ähnlich der 1. Gleichung zu behandeln. Nach den auf S. 607 erwähnten Substitutionen lautet sie

$$x(x+2)w'' + 2\{(n_3+1) + (n_3+1-2\vartheta)x - \vartheta x^2\}w'$$
$$+ \left\{(n_3-2\vartheta)(n_3+1) - \mu - \vartheta^2 + \varkappa - 2\vartheta\left(n_3+1-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)x\right\}w = 0.$$

Charakteristische Gleichung bei $\xi = +1\,(x=0)$, und auch bei $\xi = -1$, führt wieder zu den Exponenten $\varrho = 0$ und $\varrho = -n_3$. Die Koeffizienten der bei $\xi = +1\,(x=0)$ regulären Lösung genügen der Rekursionsbeziehung, die analog derjenigen auf S. 607 ist

$$\frac{a_{m+1}}{a_m} = -\frac{(m+n_3)(m+n_3+1)-\mu}{2(m+1)(m+n_3+1)} + \frac{2\vartheta(2m+n_3+1)+\vartheta^2-\varkappa}{2(m+1)(m+n_3+1)}$$
$$+ \frac{\vartheta\left(m+n_3-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)}{(m+1)(m+n_3+1)} \cdot \frac{a_{m-1}}{a_m},$$

und es muß $\frac{a_{m+1}}{a_m}$ beschränkt sein, da sonst $\frac{a_m}{a_{m-1}} \sim \frac{2\vartheta}{m}$ wäre und die Lösung im Unendlichen sicher unendlich wäre. Die bei $\xi = +1$ und $\xi = +\infty$ endliche Lösung hat also *bei*

$\xi = -1\,(x = -2)$ *sicher eine Singularität.* Wäre diese entsprechend $\varrho = -n_3$ ein Pol, so würde man sofort zum Ziel gelangen. Man substituiere

$$w = \frac{v}{(x+2)^{n_3}}.$$

Dann muß v bei $\xi = \pm 1$ regulär sein, wodurch das Problem genau analog dem § 2 leicht erledigt werden könnte. Führt man aber diese Substitution durch, so kommt man zu einer Differentialgleichung, bei welcher der Potenzreihenansatz zu der Rekursionsformel

$$\frac{a_{m+1}}{a_m} = -\frac{m(m+1)-\mu}{2(m+1)(m+n_3+1)} + \frac{2\vartheta(2m+n_3+1)+\vartheta^2-\varkappa}{2(m+1)(m+n_3+1)} + \frac{\vartheta\left(m-\frac{\varkappa}{2\vartheta}\right)}{(m+1)(m+n_3+1)} \cdot \frac{a_{m-1}}{a_m}$$

führt. Hier muß $\lim\limits_{m=\infty} \frac{a_{m+1}}{a_m} = 0$ sein, woraus aber wieder $\frac{a_m}{a_{m+1}} \sim \frac{2\vartheta}{m}$ folgt, so daß v im Unendlichen wie $e^{2\vartheta\xi}$ unendlich wäre. Das beweist, daß *die bei* $\xi = +1$ *und* $\xi = \infty$ *endliche Lösung der zweiten Gleichung (1a) bei* $\xi = -1$ *sicher außer den negativen Potenzen noch eine logarithmische Verzweigung hat.* Dieser Weg scheitert also zunächst, wie so manche, daran, daß analytisch der denkbar ungünstigste Fall vorliegt („als wenn die Natur sich hinter analytische Schwierigkeiten verschanzen würde"). Daß in beiden Rekursionsformeln am Ende die Differenz

$$m + n_3 - \frac{\varkappa}{2\vartheta} = m + n_3 - 2\sqrt{\frac{Rh}{-E^*}}$$

bzw.

$$m - \frac{\varkappa}{2\vartheta} = m - 2\sqrt{\frac{Rh}{-E^*}}$$

auftritt, die beim Kepler-Problem *infolge der Ganzzahligkeit des die Rydberg-Konstante enthaltenden Gliedes das Abbrechen der Potenzreihe verursacht,* scheint mir sehr bezeichnend zu sein. Und deshalb erscheint mir der folgende reelle Weg als aussichtsvoll.

3. Reeller Weg

Um diesen Weg zu erläutern, sei es erlaubt, ihn am Beispiel des Kepler-Problems zu entwickeln. Es handelt sich dort um die Differentialgleichung

$$\chi'' + \frac{2}{r}\chi' + \left(-\vartheta^2 + \frac{\varkappa}{r} - \frac{n(n+1)}{r^2}\right)\chi = 0$$

mit

$$\vartheta = \sqrt{-\frac{8\pi^2 m E}{h^2}}, \quad \varkappa = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2}, \quad \frac{\varkappa}{2\vartheta} = \sqrt{\frac{Rh}{-E}}.$$

Zur Vereinfachung der Diskussion läßt man zunächst durch eine bekannte Transformation[1]) das Glied mit χ' verschwinden

$$\chi = e^{-\int \frac{dr}{r}} \cdot v = \frac{v}{r}.$$

Man erhält so

$$v'' + \left(-\vartheta^2 + \frac{\varkappa}{r} - \frac{n(n+1)}{r^2}\right) v = 0.$$

Nun weiß man[2]), daß die Lösungen dieser Gleichung *im allgemeinen im Unendlichen exponentiell unendlich* werden und nur *bei gewissen speziellen Anfangswerten* von v'/v kann *das exponentielle Verschwinden* im Unendlichen eintreten; und zwar kommt es auf die Anfangswerte von $\vartheta + \frac{v'}{v}$ an[3]). Deshalb ist es naheliegend

$$\vartheta + \frac{v'}{v} = \frac{w'}{w}$$

zu substituieren; dann entsteht die Gleichung

$$w'' - 2\vartheta w' + \left(\frac{\varkappa}{r} - \frac{n(n+1)}{r^2}\right) w = 0.$$

Der Potenzreihenansatz liefert hier

$$\{m(m+1) - n(n+1)\}\, a_{m+1} = 2\vartheta \left\{m - \frac{\varkappa}{2\vartheta}\right\} a_m,$$

und daraus folgt, daß die Reihe abbrechen muß

$$m - \frac{\varkappa}{2\vartheta} = m - \sqrt{\frac{Rh}{-E}} = 0,$$

aber auch $m \geqq n+1$, also das Wasserstoffspektrum.

---

1) Vgl. z. B. L. Bieberbach, Differentialgleichungen. Springer 1923. S. 139.

2) E. Picard, a. a. O. III. S. 367 und besonders L. Bieberbach, a. a. O. S. 139—146.

3) L. Bieberbach, a. a. O. S. 142.

Ganz analog tritt auch bei dem Wasserstoffmolekülion-Problem diese Differenz $m - 2\sqrt{\frac{Rh}{-E^*}}$ in den Rekursionsformeln auf; *die außerordentliche Schwierigkeit besteht nur in der logarithmischen Singularität bei* $\xi = -1$. Ich glaube, daß durch diese Betrachtung auch die sogenannte elementare Methode zur Behandlung des Kepler-Problems in der Schrödingerschen Theorie eine Begründung erfährt und nicht bloß als eine zufällig gefundene Substitution erscheint. Die genaue Untersuchung der zu fordernden Anfangswerte von $\vartheta + \frac{v'}{v}$ muß dann zu einer Eigenwertforderung führen; doch scheint es mir, das darüber gegenwärtig noch wenig bekannt ist.

Zürich, den 20. Januar 1927.

(Eingegangen 28. Januar 1927.)

9. *Die relativistische Feinstruktur von Spektrallinien;* *von F. Paschen*

(Hierzu Tafel XI)

Hr. W. Leo[1]) hat die Feinstruktur der Linie 4686 des He II-Spektrums nachgeprüft und konnte zeigen, daß die Komponente 4685,307 meiner Messung und meines Funkenbildes[2]) bei seinen Versuchen als Linie einer Heliumbande auftrat. Diese Komponente wird auch bei meinen Versuchen jedenfalls zum großen Teil dieser Bandenlinie zuzuschreiben sein. Diese Tatsache ist vom theoretischen Standpunkt aus befriedigend, da die Linie als Teil des gestörten Funkenbildes zu stark erscheint, wenigstens auf Grund der heutigen Kenntnis.

Der weitere Schluß Leos geht dahin, daß nach Fortlassung dieser Komponente aus den übrigen Komponenten nicht mehr der Wert 0,3645 cm^{-1} für $\Delta\nu_H$ resultiert, welchen ich annahm, sondern der kleinere $0{,}3459 \pm 0{,}005$.

Der Zahlenwert von $\Delta\nu_H$ ist theoretisch gegeben durch die Beziehungen von Sommerfeld:

$$\Delta\nu_H = \frac{R \cdot \alpha^2}{2^4} \quad \text{und} \quad \alpha^2 = \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 c^4}$$

wo R die Rydbergkonstante 109737,1 cm^{-1},

e die elektrostatisch gemessene Elektrizitätsmenge

$4{,}774 \cdot 10^{-10}$ $dyn^{1/2}$ cm,

h die Plancksche Konstante $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg × sec,

c die Lichtgeschwindigkeit $2{,}9985 \cdot 10^{10}$ cm/sec

bedeuten. Aus den angeführten Zahlenwerten folgt:

$$\alpha^2 = 5{,}318 \cdot 10^{-5}, \quad \Delta\nu_H = 0{,}3647 \text{ cm}^{-1}.$$

1) W. Leo, Ann. d. Phys. 81. S. 757. 1926.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 913. 1916; vgl. auch P. Kunze, Ann. d. Phys. 79. S. 610. 1926.

Die halbspektroskopische Berechnung von Flamm[1]) benutzt den Wert von R, obigen Wert von e und den Wert $\frac{e}{m_0} = 1{,}769 \cdot 10^7 \cdot c$ und führt zunächst auf $h = (6{,}545 \pm 0{,}009)\ 10^{-27}$ erg × sec und damit auf $\alpha^2 = (5{,}322 \pm 0{,}007)\ 10^{-5}$. Daraus folgt:

$$\Delta \nu_H = 0{,}365 \pm 0{,}0005.$$

Würde nun $\Delta \nu_H$ den Wert 0,3459 cm^{-1} haben, wie Leo betont, so würde $\alpha^2 = 5{,}044 \cdot 10^{-5}$, was mit den übrigen universellen Konstanten nicht in Übereinstimmung wäre.

Es fragt sich, ob die Feinstrukturmessungen nicht mehr mit dem theoretischen Werte von $\Delta \nu_H$ verträglich sind, wenn man von der bezeichneten Komponente, die nur im Funkenbilde auftritt, absieht.

Zunächst ist zu den Leoschen Zahlenwerten S. 27 folgendes zu sagen: Nach Leo ist der Abstand der Komponenten III_c von I_a und II_b kleiner als nach meinen Messungen und nach Leos Messung „ohne Funken".

	$\Delta\lambda$ ÅE.		
	Leo (S. 27)	Paschen (Gleichstr.)	Leo (ohne Funken)
$III_c - II_b$	,306	,315	,314
$III_c - I_a$	,409	,421	,418

Ferner ist für $III_d - II_d$ angegeben: beob. 0,360. Aus den Zahlen S. 14, Tab. I folgt für diese Differenz 0,366 und aus S. 17, Tab. 2 folgt 0,372. Das Mittel 0,369 gibt dann nicht 0,07594, sondern 0,07782 ÅE. für $\Delta \lambda_H$.

Dem jetzigen Stande unserer Kenntnis entspricht die von A. Sommerfeld gegebene[2]) Diskussion der Feinstruktur von 4686. Sie bezieht sich auf ungestörtes Leuchten und ist daher mit dem von mir beobachteten Gleichstrombilde zu vergleichen. Die leuchtende Schicht war hier nur das negative Glimmlicht bei einem kleineren Druck als 2 mm. Sommerfeld gibt auch die relativen Intensitäten der Komponenten nach einer von ihm und Unsöld durchgeführten Berechnung an und deutet dabei die bis dahin unverständlich gebliebene Tatsache, daß die Komponente II_b größere Intensität hat als I_a. Daß Leo

1) L. Flamm, Physikal. Zeitschr. 18. S. 515. 1917; ferner hierzu A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. IV. Aufl. S. 473—476.

2) A. Sommerfeld, Three lectures on Atomic Physics. S. 22. London 1926.

dies nicht beobachtet hat, liegt wohl daran, daß er nicht Gleichstrom angewendet hat. Auch ein größerer Gasdruck würde stören.

Im folgenden werden verwertet die veröffentlichten Zahlenwerte des Gleichstrombildes (a. a. O., S. 915) und außerdem entsprechende Zahlenwerte, welche aus Photometrierkurven der

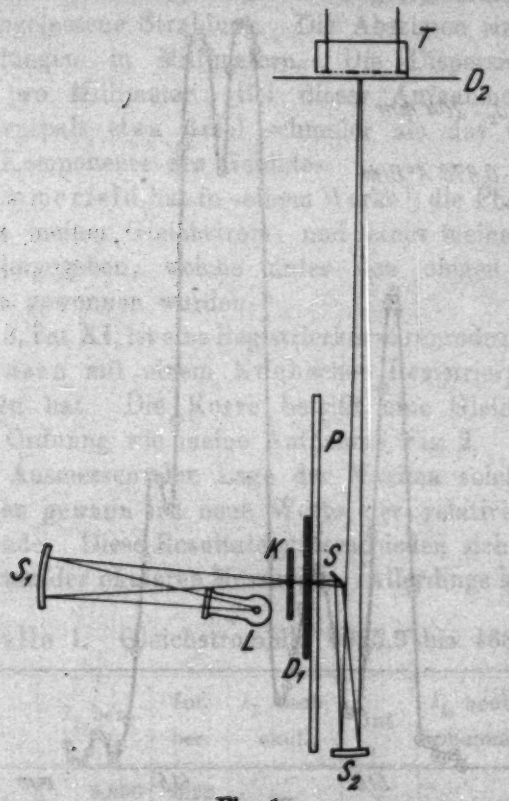


Fig. 1

Gleichstromplatten gewonnen sind. Die Photometriereinrichtung war improvisiert (Fig. 1). Der leuchtende Faden einer Wolframbandlampe L mit Quarzfenster wurde mittels des Spiegels S_1 auf der Spektralplatte P abgebildet. Ein unmittelbar vor der Platte fest aufgebautes Diaphragma D_1 enthielt einen bilateral erweiterbaren Spalt. Die Platte P war auf dem Schlitten eines Abbeschen Komparators befestigt. Durch den Planspiegel S und den genauen Hohlspiegel S_2 wurde ein 4fach

vergrößertes Bild des Spektrums auf dem 0,03 mm breiten Spalt des Diaphragmas D_2 abgebildet. Hinter diesem Spalte standen die Lötstellen einer Thermosäule. Die wenig träge Thermosäule[1]) stand mit einem Galvanometer[2]) in Verbindung, dessen Schwingungsdauer und Dämpfung so reguliert wurden, daß die Schwingung nur einen Umkehrpunkt hatte, der etwa

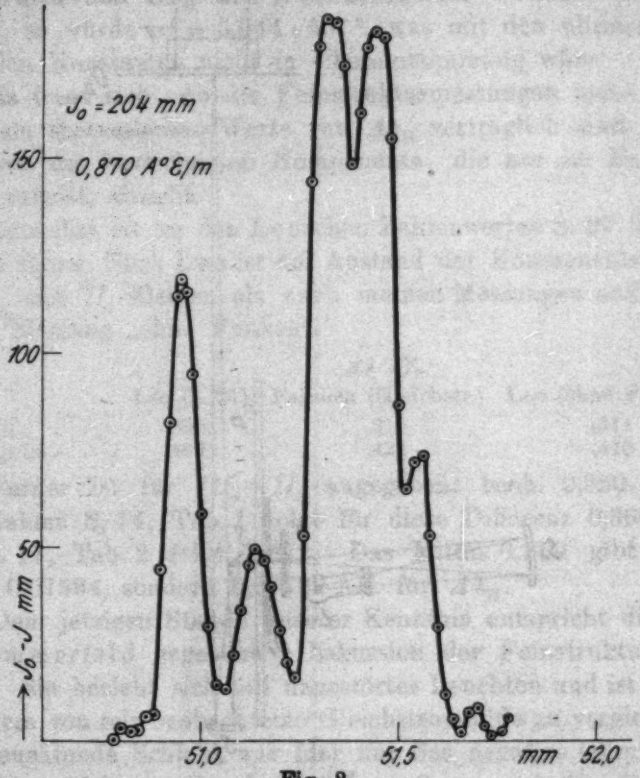


Fig 2

3 Sekunden nach Aufziehen des Schiebers K eintrat. So konnte die Photometrierkurve des Gebildes 4686 in etwa 1 Stunde gewonnen werden, wenn für jede Stelle 4 Galvanometerausschläge beobachtet wurden. Alle Teile waren auf einer schweren Steinkonsole befestigt, so daß keine Änderungen in der relativen Lage eintraten. Die Kurve Fig. 2 bezieht

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 33. S. 736. 1910.
2) F. Paschen, Physikal. Zeitschr. 14. S. 521. 1913.

sich auf eine Gleichstromaufnahme der III. Gitterordnung. Es ist $J_0 - J$ als Funktion der Komparatoreinstellung aufgetragen. J_0 ist der Galvanometerausschlag für die Strahlung, die an einer benachbarten, nicht geschwärzten Plattenstelle durchgelassen wurde. J_0 ist konstant während des Versuchs und besonders vermerkt. J ist der Galvanometerausschlag für die von der zur Messung eingestellten geschwärzten Plattenstelle durchgelassene Strahlung. Die Abszissen sind Komparatoreinstellungen in Millimetern. Die Dispersion betrug 0,870 ÅE. pro Millimeter. Bei dieser Aufnahme war der Thermosäulenspalt etwa 6mal schmaler als das vergrößerte Bild einer Komponente des Gebildes.

Hr. Sommerfeld hat in seinem Werke[1]) die Photometrierkurve eines meiner Gleichstrom- und eines meiner Funkenbilder wiedergegeben, welche unter den obigen Versuchsbedingungen gewonnen wurden.

In Fig. 3, Taf. XI, ist eine Registrierkurve reproduziert, welche Hr. Dr. Hansen mit einem Kochschen Registrierphotometer aufgenommen hat. Die Kurve betrifft eine Gleichstromaufnahme III. Ordnung wie meine Aufnahme Fig. 2.

Durch Ausmessen der Lage der Maxima solcher Photometrierkurven gewann ich neue Werte der relativen Komponentenabstände. Diese Resultate unterschieden sich nicht von den Resultaten der okularen Messungen. Allerdings kommt eine

Tabelle 1. Gleichstrombild 4685,3 bis 4685,9

	λ_L ber.	Int. ber.	λ_L beob. okul.	Int.	λ_L beob. photom.	Leo λ ohne Funken	
I_c $4_{2,2} \to 3_{3,3}$	5,890 Mi. 5,907	0,22	5 905	(2)	5,902		
II_d $4_{2,1} \to 3_{3,2}$ / $4_{1,1} \to 3_{2,1}$	5,924	0,57				5,923	(0)
I_a $4_{4,4} \to 3_{5,5}$	5,810	20	5,809	(7)	5,809	5,813	(6)
II_b $4_{3,3} \to 3_{3,2}$ / $4_{4,3} \to 3_{5,2}$	5,710	21,66	5,703	(7,5)	5,711	5,709	(6)
III_d $4_{2,1} \to 3_{1,1}$ / $4_{1,1} \to 3_{2,1}$	5,544	1,33	5,550	(1)	5,553	5,557	(1)
III_c $4_{3,2} \to 3_{4,1}$ / $4_{2,2} \to 3_{1,1}$	5,384	6,48	5,388	(3)	5,388	5,395	(3)

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, IV. Aufl. S. 439.

spurenweise Auflösung einer breiteren Komponente an einigen Stellen in zwei getrennte, wie ich in meinem Funkenbilde beobachtet habe (a. a. O. S. 913) in der Photometrierkurve nur als Unsymmetrie des Maximum zum Vorschein. (Vgl. Funkenbildkurve bei Sommerfeld.)

Die berechnete Intensität nach Sommerfeld stimmt in der relativen Abstufung im allgemeinen mit meiner Schätzung und mit der Höhe der Maxima in den Registrierkurven. Daß 5,905 stärker als 5,550 erscheint, kann daran liegen, daß die erstere Komponente sehr nahe der starken 5,809 liegt.

In Fig. 4, Tafel XI, ist eine 12,9fach vergrößerte Gleichstromaufnahme III. Ordnung wiedergegeben. Man sieht an ihr die Intensitäten und die Definition der oben geführten 5 Komponenten. Eine sechste sehr schwache 6,028, welche ich im Gleichstrombilde angegeben hatte, verwende ich hier nicht, da sie unsicher ist und der Theorie nach im Gleichstrombilde nicht vorhanden sein sollte.

5,905 Gleichstrom scheint das Mittel aus I_e und II_d zu sein. Im Funkenbilde wird statt dessen 5,924 bis 5,926 gemessen, was II_d entsprechen würde. III_e wird im Gleichstrom 5,388 gemessen, im Funken 5,392 bis 5,398. Im Gleichstrombild liegt sie isoliert, im Funkenbild ist sie schwächer und liegt neben der stärkeren Linie 5,307. Von Leo ist 5,395 gemessen, ohne daß die starken Komponenten I_a und II_b entsprechend vergrößert gemessen sind. Hierauf beruht Leos kleinerer Wert von $\Delta\lambda_H$. Die Differenz der einfachen Komponenten III_d—III_e ist noch in Übereinstimmung mit meiner Messung und der Theorie. Wenn Leos Zahlen, welche höhere

$\Delta\nu_H$ aus den Abständen des Gleichstrombildes

	E	$\Delta\lambda$ ÅE. okul.	$\frac{\Delta\lambda}{E}$	$\Delta\lambda$ ÅE. photom.	$\frac{\Delta\lambda}{E}$	$\Delta\lambda$ Leo	$\frac{\Delta\lambda}{E}$
$I_e - III_e$	6,3208						
$II_d - III_e$	6,7406					0,528	0,0783
Mi.	6,5807	0,517	0,07915	0,5133	0,07860		
$I_a - III_e$	5,321	0,421	0,0791	0,4202	0,07895	0,418	0,0786
$II_b - III_e$	4,074	0,315	0,0773	0,3227	0,07914	0,314	0,0771
$III_d - III_e$	2,000	0,162	0,0810	0,1648	0,0824	0,162	0,0810
		Mi.	0,07914		0,07977		0,07873
entspricht $\Delta\nu_H$ in cm^{-1} =			0,3603		0,3633		0,3585

als meine sind, trotzdem mit meinen vergleichbar sind, so entsprechen sie mehr meinen Messungen am Funkenbilde. Daß sie mit den meinigen vergleichbar sein müßten, würde daraus folgen, daß Leos Messung der Bandenlinie 4685,309 ergibt, während ich 4685,307 fand.

Aus den Abweichungen der Zahlenwerte $\Delta\lambda_H$ untereinander und gegen den theoretischen Wert $\Delta\lambda_H = 0{,}08007$ schließe ich, daß eine systematische Abweichung außerhalb der möglichen Fehler von dem theoretischen Werte $\Delta\nu_H = 0{,}3645\ \mathrm{cm}^{-1}$ aus diesen Beobachtungen nicht gefolgert werden kann. Aus den Leoschen Zahlen „ohne Funken" ergibt sich ein etwas kleinerer Wert. Derselbe ist in Übereinstimmung mit den Werten, welche ich aus meinem Funkenbilde nach gleicher Rechnung erhalte, wenn ich die Komponente 5,307 fortlasse und die beiden stärksten Komponenten als einfache messe. Aus den Photometerkurven der Funkenaufnahmen erhalte ich dann $\Delta\lambda_H = 0{,}0786$, also $\Delta\nu_H = 0{,}358\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Das Gleichstrombild von 3203. a a. O. S. 917

	ber.	beob.	Int.	beob.-ber.	Leo beob.
I_b $5_{4,4} \to 3_{3,3}$	3,171	3,165	(7)	− 0,006	3,169 (4) − ,002
II_c $5_{4,3} \to 3_{3,2}$, $5_{3,3} \to 3_{2,2}$	3,118	3,111	(8)	− 0,007	3,118 (5) 0
III_c $5_{2,1} \to 3_{1,1}$, $5_{1,1} \to 3_{2,1}$	2,992	2,996	(0,5)	+ 0,004	
III_d $5_{3,2} \to 3_{2,1}$, $5_{2,2} \to 3_{1,1}$	2,953	2,952	(4)	− 0,001	2,961 (1) + ,008

Die Komponente beob. 2,952 kann nicht, wie früher angenommen, $III_{c,d}$ entsprechen, da III_c verboten ist. Die früher geführte „sehr schwache" Komponente 3,223 entspricht keiner erlaubten Komponente und ist hier fortgelassen.

Bedenkt man, daß das ganze Gebilde sich nur über 0,22 ÅE., das heißt, in IV. Ordnung bei meinen Beobachtungen über 0,325 mm erstreckt, so erscheinen die Abweichungen von der theoretischen Lage nicht ungebührlich groß.

Fig. 5, Tafel XI, gibt eine 12,9fach vergrößerte Gleichstromaufnahme IV. Ordnung wieder.

Zusammenfassung

Meine früher veröffentlichten Messungen der absoluten Wellenlängen des Gleichstrombildes von 4686 sind innerhalb der Fehler im Einklang mit der Theorie. Insbesondere sind sie und relative photometrische Messungen des Abstandes der Komponenten im Einklang mit dem theoretischen (Sommerfeldschen) Werte $\Delta\nu_H = 0{,}365\ \mathrm{cm}^{-1}$. Anderslautende von Hrn. Leo aus der Feinstruktur von 4686 und 3203 gezogene Schlüsse können aus meinen Beobachtungen nicht gefolgert werden.

(Eingegangen 2. Februar 1927)

10. *Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen;* von *W. Busse*

Erwiderung auf die Bemerkungen von Hrn. P. I. Nolan zu meiner Arbeit: „Die Größenverteilung von Ionen in Gasen"

Die Größen der Ionen in Gasen sind bekanntlich je nach ihren Erzeugungs- und Existenzbedingungen äußerst unterschiedlich. Abgesehen von dem Auftreten freier Elektronen in den inaktiven Gasen, betragen die Radien der in staub- und kernfreien Gasen bei mittlerem Feuchtigkeitsgehalt vorhandenen Ionen etwa 10^{-7} cm, entsprechend Beweglichkeiten von 1 bis 2 cm/sec.[1]) Sind dagegen anlagerungsfähige Kerne im Gase vorhanden, so lagern sich die normalen Ionen an solche Komplexe an, und je nach ihrer Größe und der Zahl der Kerne, welche sich mit einem Ion vereinigen, fällt die Ionengröße unterschiedlich aus. Derartige Anlagerungsvorgänge finden ständig in atmosphärischer Luft statt, ebenso z. B. bei der Ionisation durch oxydierenden Phosphor, wobei das allmähliche Wachstum der Ionen deutlich sich verfolgen läßt. Bei wasserfallelektrischer Ionenerzeugung entstehen primär große Ionen durch Abtrennung aus der Oberflächenschicht. Die kleinsten Beweglichkeiten, wie sie bei der Phosphoroxydation beobachtet wurden, betragen bis zu 10^{-5} cm/sec und weniger, mit Radien von mehr als 10^{-5} cm, wenn man von dem Vorkommen geladener, sichtbarer Teilchen absieht.

Hinsichtlich der Größenverteilung war man, so weit experimentelle Ergebnisse vorlagen, der Ansicht, daß innerhalb der vorkommenden Bereiche alle möglichen Größen zwar vielfach in verschiedener Menge, aber lückenlos vorhanden seien. Man glaubte dann aber Anzeichen zu finden, daß einige konstante Größen in überwiegender Menge auftraten. So kam

1) Die Beweglichkeit ist im folgenden auf Volt/cm bezogen.

I. I. Nolan zu dem Resultat, daß bei wasserfallelektrischer Ionenbildung bestimmte, diskrete Größen erzeugt würden; die zwischenliegenden Größen wären als nicht vorhanden anzunehmen. Dies schien aus der angenommenen Diskontinuität der Stromspannungskurven hervorzugehen. Später suchten Mc Clelland und P. I. Nolan bei Zerstäubung von Alkohol und Quecksilber ebenfalls konstante Größengruppen nachzuweisen. Ebenso glaubte man die Größenverteilung der bei der langsamen Oxydation des Phosphors und bei radioaktiver Ionisierung auftretenden Ionen in demselben Sinne deuten zu müssen. Dabei wurde das besonders auffallende Resultat mitgeteilt, daß dieselben Beweglichkeiten unabhängig von der Art ihrer Erzeugung auftreten sollten. Die experimentellen Arbeiten, welche in diesem Sinne mit der Größenverteilung der Ionen sich befaßten, sind seit 1914 vorwiegend in Dublin (University College) ausgeführt worden und bejahen das Verhandensein von ausgeprägter Gruppenbildung durchweg. Soweit mir bekannt, liegen bisher 13 Publikationen vor, welche größtenteils ausschließlich mit jener Frage sich befassen.[1]) Auch in der amerikanischen Literatur finden sich in den letzten Jahren Untersuchungen solcher Art, welche teils für das Auftreten gesonderter Größenklassen sprechen, teils sich ablehnend verhalten.[2])

Aus weiter unten besprochenen Gründen hatte ich die Frage der Gruppenbildung einer gründlichen Prüfung unterzogen[3]) und hatte festgestellt, daß bei wasserfallelektrischer Ionenbildung diskrete Größen nicht vorhanden sind, sondern

---

1) I. I. Nolan, Proc. Royal Soc. Sect. A 90. S. 543. 1914; 94. S. 112. 1918; Proc. Royal Irish Acad. Sect. A 33. S. 9. 1916/17; 35. S. 38. 1919/20; 36. S. 74. 1921/24; Phys. Rev. 24. S. 16. 1924; I. A. Mc Clelland und P. I. Nolan, Proc. Royal Irish Acad. Sect. A. 33. S. 24. 1916/17; 34. S. 51. 1918/19; 35. S. 1. 1919/20; P. I. Nolan, Phys. Rev. 18. S. 185. 1921; Phil. Mag. 1. S. 417. 1926; I. I. Nolan und I. T. Harris, Proc. Royal Irish Acad. A. 36. S. 31. 1921/24; I. I. Nolan und G. P. de Sachy, Proc. Royal Irish Acad. 37. S. 71. 1927.

2) Vgl. nähere Literatur bei K. Przibram, Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, S. 22. 1926; A. M. Tyndall und G. C. Grindley, Proc. Royal Soc. A. 110. S. 358. 1926; I. I. Nolan und G. P. de Sachy, a. a. O.

3) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

ein durchaus kontinuierlicher Bereich vorliegt. O. Blackwood[1]) war bereits zu demselben Resultat gekommen, das allerdings von P. I. Nolan scheinbar widerlegt wurde. Auch mein Ergebnis wurde von P. I. Nolan mittels weiterer experimenteller Belege angezweifelt.[2])

Nachdem ich im wesentlichen nachgewiesen hatte[3]), daß Hrn. Nolans nicht einwandfreie experimentelle Anordnung das Auftreten von Höckerbildung in der Stromspannungskurve, das im allgemeinen die Anwesenheit gesonderter Ionengrößen anzeigt, verursachte und dadurch einige Gruppen vorgetäuscht wurden, beanstandete Hr. Nolan kürzlich in diesen Annalen die von mir gegebene Deutung, indem er sie grundsätzlich nicht anerkannte.[4]) Wenn auch ein näher mit der Sachlage Vertrauter der von Hrn. Nolan vorgebrachten Kritik keine wesentliche Bedeutung beimessen kann, so veranlaßt mich doch der Umstand, daß meine eingehenden Messungen wie auch die Art meiner Deutung bei der Sache ferner stehenden Lesern notwendig in Mißkredit gebracht werden, vielleicht noch weitere experimentelle Mühe zur Klärung der scheinbar zweifelhaften Frage aufgewandt werden könnte, meine Bedenken gegen die von den gesamten Dubliner Arbeiten, besonders der letzten Publikation Hrn. Nolans vertretene Auffassung mehr im einzelnen, als ich bisher für nötig gehalten, auseinanderzusetzen, soweit es in diesen Annalen angängig erscheint. Es scheint um so mehr angebracht, da die Herren I. I. Nolan und G. P. de Sachy in einer erst kürzlich erschienenen Arbeit[5]) meinen Nachweis des Fehlens ausgesprochener Gruppenbildung auch bei Ionisierung durch Phosphor unberücksichtigt lassen und das Bestehen von Gruppen allgemein als erwiesen betrachten, und zwar unter besonderer Berufung auf die letzte Arbeit von Hrn. P. I. Nolan, welche vorliegende Bemerkungen veranlaßt.

In meiner ersten Mitteilung[6]) wurden die Bedenken gegen die Ergebnisse von sechs Arbeiten auf die Worte beschränkt:

1) O. Blackwood, Phys. Rev. II. Ser. 16. Nr. 2. 1920.
2) P. I. Nolan, Phil. Mag. 1. S. 417. 1926.
3) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 262. 1926.
4) P. I. Nolan, Ann. d. Phys. 82. S. 273. 1927.
5) a. a. O.
6) W. Busse, Ann. de Phys. 76. S. 493. 1925.

„Das Ergebnis fordert zur Nachprüfung auf, da die vorliegenden Arbeiten den Bedingungen, welche an einwandfreie Beantwortung obiger Fragen zu stellen sind, nicht genügen.“ So wurde z. B. ein Zerstäuber im Felde des die Ionen entladenden Plattenkondensators dicht über der unteren auf Spannung geladenen Kondensatorplatte angebracht, so daß die wasserfallelektrische Ionenmenge durch Rekombination mit durch Influenz erzeugten Ionen beeinträchtigt wurde. Auch die von der Sprühöffnung aus kegelförmige Ausbreitung der zerstäubten Menge erschwerte die Bestimmung der vorhandenen Beweglichkeit. Es fallen auch die starken Schwankungen der Beweglichkeiten innerhalb einer Gruppe auf, sie betragen bis zu 50 Proz. des kleinsten zu einer Gruppe gerechneten Wertes. Gegen Blackwoods Messungen machte Hr. Nolan geltend, daß der lange Aufenthalt der Ionen im Kondensator von 9—140 Sekunden die Gruppen verwische, er verkürzte die Zeit auf 0,5—13 Sekunden, sie betrug in meinem Falle 0,5 Sekunden und weniger. Demgegenüber wurden erst kürzlich keineswegs überzeugende Messungen über Gruppenbildung in atmosphärischer Luft veröffentlicht, bei denen die Ionen sich 45 Sekunden im Kondensator aufhielten.[1]) Die Konstanz der erzeugten Ionenmengen war bei mir während einer Messung quantitativ vorhanden, wie aus einer mitgeteilten Kurve, in welche die Schwankungsbereiche eingetragen sind, hervorgeht und die ganz gleichmäßig gekrümmt ist. In keiner der fraglichen Arbeiten scheint eine derartige Konstanz erreicht worden zu sein. Die auf die Phosphorionisation und Alkohol bezüglichen Gruppen werden lediglich tabellenmäßig ohne Kurvenunterlage mitgeteilt; ich habe 14 Kurven mitgeteilt, welche die Verteilung der Beweglichkeiten der Phosphorionen bei Variation von Alter und Feuchtigkeit wiedergeben. Es ist in überwiegendem Maße ein kontinuierliches Größenintervall vorhanden, lediglich in feuchter Luft treten engere Größenbereiche innerhalb sonst kontinuierlicher Verteilung in wechselnder Weise hervor, die aber keinesfalls als konstante Größenklassen gedeutet werden dürfen.[2])

1) I. I. Nolan und G. P. de Sachy, a. a. O.

2) Vgl. die Zusammenstellung der Ergebnisse Ann. d. Phys. 81. S. 280. 1926.

In feuchter Luft werden folgende einzelnen Gruppen entsprechende Beweglichkeiten aus den Knicken der Stromspannungskurven berechnet: 24, 12,2, 6,6, 4,2 und 3,0 cm/sec. Dagegen beträgt, wie vielmals gemessen, in feuchter Luft die Beweglichkeit weniger als 2 cm/sec. Die entsprechenden Größen sind schon deswegen nicht existenzfähig.

Außerdem macht noch folgender aus der Theorie des Zylinderkondensators ersichtlicher Umstand bei manchen der eingezeichneten Kurven die Unhaltbarkeit der Gruppeneinteilung deutlich. Aus der Gleichung der Bahnkurve eines im Abstande $r = r_a$ in den Kondensator eintretenden Ions folgt die Gleichung[1])

$$V_{r_a} = \frac{Q_{r_i}^{r_a}}{2\pi w l} \log \frac{r_a}{r_i}, \tag{1}$$

wo $Q_{r_i}^{r_a}$ die pro Zeiteinheit den Querschnitt den Kondensators passierende Gasmenge, V_{r_a} die Kondensatorspannung, r_a bzw. r_i die Radien der Außen- bzw. Innenelektrode, w die Beweglichkeit und l die Länge der Innenelektrode bedeuten.

Für die pro Zeiteinheit an der Innenelektrode zur Entladung kommende Elektrizitätsmenge gilt bei gleichmäßiger Ionenkonzentration:

$$J = Q_{r_i}^{r_a} N \varepsilon$$

oder, in Gleichung (1) eingesetzt,

$$J = 2N\varepsilon\pi l \frac{\omega V}{\log \frac{r_a}{r_i}}$$

wenn N die Ionenkonzentration, ε die Ladung eines Ions bezeichnet. Es besteht unabhängig von der Geschwindigkeitsverteilung des Gases über den Querschnitt, wie Becker zeigte, Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und angelegter Spannung so lange, bis $V = Vr_a$ wird, was graphisch einen vom Nullpunkte ausgehenden, linearen Anstieg bis zur Sättigungsspannung bedeutet. Bei einem Gemisch diskreter Ionengrößen resultiert ein gebrochener Linienzug. Die rückwärtige Verlängerung der einzelnen Knickstücke weist auf die Stromachse bis zum Nullpunkt, aber nicht auf die Spannungsachse. Es ist dies geradezu ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 31. S. 98. 1910.

dem Vorliegen von Gruppen oder andersartigen Effekten, worauf ich bei Untersuchung der Phosphorionen hingewiesen habe. Manche der betreffenden Kurven verstoßen nun derart gegen obige Bedingung, daß ihre Gültigkeit hinsichtlich des Nachweises von Gruppenbildung ausgeschlossen ist. So laufen im Falle radioaktiver Ionisierung Kurvenstücke mit einer Neigung von 90 Grad direkt auf die Voltachse bei verhältnismäßig hohen Spannungen zu.[1] [2] [3]

Im folgenden gehe ich näher auf Hrn. P. I. Nolans letzte Arbeit ein.[4] Sie enthält fünf Kurven, von denen eine Kurve zwei Höcker, drei Kurven je einen Höcker und eine Kurve ein Maximum aufweisen.[5] Die Höcker liegen zwischen 0 bis 400 Volt angelegter Spannung, über den weiteren Kurvenlauf, der graphisch nicht angegeben wird, wird gesagt, daß nach weiterem Anstieg bei 650 Volt ein Maximum und danach Abfall eintritt. Die eine Kurve mit dem eingezeichneten Maximum bildet davon eine Ausnahme, sie fällt bei ganz auffallend niedrigen Spannungen ab. Die Messungen wurden mit einem Doppelkondensator vorgenommen, die Zimmerluft wurde mittels Ventilator angesaugt durch ein weites, zum Kondensator führendes Rohr. Vor seiner Öffnung befand sich der Sprüher, der Sprühregen wurde senkrecht zum angesaugten Luftstrom geblasen. Die obigen Höckern entsprechenden Beweglichkeiten betragen 0,27, 0,047 und 0,012 cm/sec. Nach Hrn. Nolans Ansicht sind dies die gesuchten Gruppen. Das Suchen nach

---

1) I. I. Nolan, a. a. O.; I. I. Nolan und I. T. Harris, a. a. O.

2) Es sei bemerkt, daß meine in Fig. 4 (Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925) enthaltenen Kurven sämtlich vom Achsenschnittpunkt ausgehend zu denken sind.

3) Dasselbe gilt auch für eine Arbeit von W. M. Young, Phys. Rev. 28. S. 129. 1926, „different mobilities in a corona discharge". Es wird aus zahlreichen Höckern auf eine große Zahl von Gruppen in O_2, N_2 und CO_2 geschlossen. Die Anstiege zahlreicher, eingezeichneter Höcker zeigen auf die Voltachse. Den berechneten Beweglichkeiten entsprechen somit keine diskreten Größen.

4) P. I. Nolan, Phil. Mag. 1. S. 417. 1926.

5) In der vorhergehenden Arbeit habe ich darauf hingewiesen, daß der bei 55 Volt angenommene Knick eine Schwankung bedeutet, wie man sieht, wenn man die Beobachtungspunkte ohne Rücksicht auf den eingezeichneten Linienzug und mit Berücksichtigung der bei offenem Sprühen unvermeidlichen Schwankungen betrachtet.

den anderen neun Gruppen sei unnötig, weil dazu eine ausgedehnte Serie von Beobachtungen (very extensive series of observations) erforderlich sei. Weshalb bei meinen Messungen, welche hinsichtlich Kürze des Ionenalters (0,25—1 Sekunde statt 2,3 Sekunden), Variation des Luftdruckes von 50—180 cm Wassersäule und Anwendung des geschlossenen Sprühers (Vermeidung der Wirbelung an der Rohröffnung am Orte der sich annähernd kreuzenden Luftströmungen), zumindest die obigen zum Teil kräftigen Höcker ausbleiben, scheint zunächst unverständlich.

Aber Hr. Nolan schreibt:[1]) „The outer tube (der Außenzylinder des Kondensators) was in metallic connexion with tube D (dem Ansaugrohr des Kondensators) and with the sprayer and could be raised to any desired voltage.“ Das bedeutet folgendes: Der offenbar metallisch leitende Sprüher (de Vilbiss sprayer) erhält dieselbe Spannung, die jeweils an den Kondensator gelegt wird, somit auch die zerstäubende Wasserlamelle eine elektrostatische Eigenladung mit dem Potential des Kondensators. Die Ladung der Lamelle hat ebenso wie die Doppelschicht eine Ionenmenge zur Folge, welche bei hohen Spannungen die wasserfallelektrische Menge ganz bedeutend übertrifft und restlos entstellt, wie sich mittels einer geriebenen Siegellackstange, welche dicht hinter den ungeladenen Sprüher gehalten wird, ebenfalls leicht zeigen läßt.[2]) Bei offenem Sprüher setzte ich deshalb eine geerdete Messingkappe über den Sprüher und lud die Innenelektrode samt Elektrometer auf Spannung; so konnte auch die Kondensatoröffnung nicht influenzierend wirken. Bei geschlossenem Sprüher schirmte die Wasserhaut auf seiner Innenseite äußere Felder ab.

Mein obiger Einwand gegen Hrn. Nolans experimentelle Anordnung war der Kernpunkt meiner Deutung, was Hr. Nolan in seiner letzten Bemerkung übersieht. Hr. Nolan spricht von zwei voneinander unabhängigen Deutungen, die ich gegeben hätte, das ist ein Irrtum, da ich nicht die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten gelassen habe. Die angebliche zweite Deutung ist weiter

1) a. a. O. S. 420.

2) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 264. 1926. Über einen ähnlichen Versuch berichtet H. A. Wilson, Phil. Mag. 5. S. 45. 1898.

nichts als der auf Grund meiner ersten und einzigen Deutung gemachte Versuch, das Zustandekommen der Höcker mit den völlig anomalem und an Hand von Hrn. Nolans mitgeteilten Kurvenunterlagen leider nicht genügend durchsichtigen Größenverhältnissen (wie unten erläutert) in Zusammenhang zu bringen. Es ist unzutreffend, wenn Hr. Nolan sagt: „Wenn Busse irgendeine meiner Kurven genommen hätte, so könnte er seine erste Deutung meiner Resultate nicht aufstellen.“ Sie erklärt vielmehr sämtliche fehlerhaften Kurven. Jede nähere Deutung über das Zustandekommen der Höcker ist deshalb, ob richtig oder falsch, völlig nebensächlich. Diesen Sachverhalt übersieht Hr. Nolan aber, wenn er ausschließlich gegen meine spezielle, doch teilweise zutreffende Deutung der Höcker wiederholt den einen berechtigten Einwand vorbringt, daß sie zwei, aber nicht drei Höcker erklären könne.

Beachtenswert ist auch, daß, worauf Hr. Nolan in seiner letzten Bemerkung hinweist, die rückwärtige Verlängerung des ansteigenden Astes der eingezeichneten Kurve in drei Fällen auf die Voltachse zuläuft, bei 20 und 150 Volt (Fig. 5 und 6). Wie oben bemerkt, widerspricht dies dem theoretisch zu erwartenden Verlaufe, wird aber verständlich, wenn man beachtet, daß die entladenen Ionenmengen mit steigender Spannung zunehmen, statt konstant zu sein, wie theoretisch angenommen. So ergibt sich z. B. bei einheitlicher Ionengröße, aber wachsender Ionenzahl eine nach der Voltachse zu konvexe Kurve, deren Tangenten die Voltachse treffen. Nimmt gleichzeitig die Ionengröße mit steigender Spannung zu, so geht die konvexe Kurve evtl. in eine gerade oder konkave Kurve über. Da in vorliegendem Falle außer der Ionenzahl auch ihre Größe in vom speziellen Versuch abhängiger Weise zunimmt, so schneidet der rücklaufende Ast des Anstiegs teils die Voltachse, den Nullpunkt oder die Stromachse.

In einem Falle der mitgeteilten Kurven (Fig. 7) wurde worauf ich hingewiesen habe, die obige Schaltung vermieden. Es wurde ein Sprüher ohne Eigenladung benutzt (a sprayer differing from that used in the work already dealt with). Der Kurvenlauf ist völlig verschieden von den übrigen, sein Maximum liegt bei 20 Volt, wo bei den anderen Kurven der erste Höcker auftritt; bei 200 Volt (extrapolatorisch bestimmt), der

Lage des zweiten Höckers bei den anderen Kurven, erfolgt keine Aufladung mehr. Hier liegt, von Rekombination verursachender Influenz durch das geladene Ansaugrohr abgesehen, eine rein wasserfallelektrische kontinuierliche Größenverteilung vor. Die Ausbildung des Maximums, ob mehr oder weniger gekrümmt, ist eine Frage des Ionenalters und der Größenauswahl durch den Saugprozeß, wahrscheinlich war auch Auffalleffekt auf der Innnenwand des Ansaugrohres vorhanden, wodurch das Ionenalter verkürzt und die Diffusion verringert wurde.

Ferner möchte ich bemerken, daß ich keinen Wert darauf gelegt habe, irgendeine von Hrn. Nolans Kurven in meiner mit Absicht möglichst kurz gefaßten Darstellung zu kopieren. Es lag mir lediglich an einer prinzipiellen Deutung. Daß der anfängliche Anstieg meiner Kurve auf die Stromachse zuweist, ist belanglos, da die Form der wasserfallelektrischen Kurve hinsichtlich Lage des Maximums wie ihrer speziellen Ausbildung auch in Hrn. Nolans Messungen variiert, wie aus seinen Kurven deutlich hervorgeht. Zu fast jeder der mitgeteilten Kurven, gegeben durch die eingezeichneten Beobachtungen mit Berücksichtigung der Schwankungen, zum Teil abweichend von dem eingezeichneten Linienzug, ist eine Maximumkurve bei linearem, nach dem Nullpunkt weisenden Anstieg konstruierbar. Außerdem weist eine Kurve (Fig. 5) kurz hinter dem ersten, durch Wasserfalleffekt erzeugten Höcker unverkennbar auf die Stromachse zu. Bei höheren Spannungen läuft auch meine Kurve linear auf den Anfangspunkt zu. „The ascending parts are very nearly straight lines passing through the origin."

Meine nähere Deutung der Höcker ging von der Annahme aus, daß außer dem Maximum bei 650 Volt nur ein Höcker zustande komme. Eine von Hrn. Nolans Kurven, Fig. 3, weist zwar zwei Höcker auf, der eine bei 20 Volt liegende Höcker ist zwar erkennbar, aber gegenüber dem anderen Höcker auch mit Rücksicht auf die mögliche Streuung der Beobachtungen sehr schwach ausgebildet. Außerdem war es für mich verwunderlich, daß eine andere Kurve, Fig. 6, welche einen kräftigen Höcker bei 160 Volt zeigt, gerade bei der Spannung abbricht, wo die fragliche kleinere Abweichung zu erwarten wäre, so daß ihre Reproduzierbarkeit mir zweifelhaft

erschien und ich folgerichtig seine Existenz nicht als erwiesen ansah, dementsprechend deutete ich die Kurve in der bekannten Weise. Nach Hrn. Nolans letzter Äußerung nehme ich an, daß im allgemeinen außer dem Maximum zwei Höcker vorhanden waren. Ihre nähere Deutung, welche mit Rücksicht auf das Gesagte auch unterbleiben könnte, aber in anderer Hinsicht von Interesse ist, erscheint nicht schwierig, wie in folgendem gezeigt wird.

1. Der Höcker bei 30 Volt

Die entsprechende Beweglichkeit beträgt 0,27 cm/sec im Mittel, die Lage des Maximums ist von 20 bis 40 Volt variabel, die Beweglichkeiten variieren entsprechend zwischen 0,20 bis 0,41 cm/sec. Die für das Maximum der reinen wasserfallelektrischen Kurve Fig. 7 berechnete Beweglichkeit beträgt 0,36 cm/sec. Die Luftgeschwindigkeit war bei allen Kurven annähernd konstant, das Ionenalter betrug 2,3 sec. Für das Maximum meiner entsprechenden Kurve hatte sich eine Beweglichkeit von 0,3 cm/sec bei dem Alter von 0,33 sec ergeben, etwa die Hälfte aller im Maximum entladenen Ionen hatte eine größere Beweglichkeit bis zu 1 cm/sec. Infolge Diffusion und Anlagerung nimmt mit zunehmendem Ionenalter die dem Maximum zugehörige Beweglichkeit ab. In dem Höcker bei 30 Volt kommt demnach zweifellos das Maximum der reinen wasserfallelektrischen Kurve zum Vorschein.

2. Der Höcker bei 170 Volt

Seine Beweglichkeit beträgt nach Hrn. Nolan 0,047, im Mittel 0,05 cm/sec. Von 160 Volt bis 320 Volt läuft der Kurvenlauf annährend horizontal mit einer kleinen Einsenkung, danach wieder Anstieg. Im Gebiet der obigen Spannung kommt, wie oben bemerkt, die reine wasserfallelektrische Aufladung zum Stillstand, wie sich aus Hrn. Nolans Kurve Fig. 7 extrapolieren läßt. Die der Spannung von 320 Volt entsprechende Beweglichkeit würde 0,025 cm/sec betragen, wie ich ebenfalls bei Luftdrucken von 180 cm Wassersäule gefunden habe. Nach Hrn. Nolans Kurven wurden die letzten Ionen bei 200 Volt entladen mit der Beweglichkeit von 0,04 cm/sec. Der dem Sattel zugehörige Spannungsbereich fällt also zu-

sammen mit dem für Entladung aller wasserfallelektrischer Ionen erforderlichen Spannung. Fragt man sich nun, welches Größengebiet den durch die elektrostatische Zusatzladung erzeugten Ionen zukommt, so ist zu beachten, daß die Lagerung der freien Ladung in der Oberfläche des Wassers zunächst dafür maßgebend ist, da die wasserfallelektrische Größenverteilung bekanntlich, wie sich deutlich zeigen läßt, durch ihre Tiefenerstreckung innerhalb der Flüssigkeitsoberfläche in erster Linie bedingt ist. So ließ sich der geringe Größenunterschied der größten negativen und positiven Ionen bei reinem Wasser mit der Lagerung innerhalb der Doppelschicht und der von der Erzeugungsart abhängige Unterschied der Mengen beider Ionenarten mit der Ausbildungsgeschwindigkeit der Doppelschicht direkt in Verbindung bringen.[1]) Im Moment der Erzeugung treten in erheblicher Zahl kleinere negative als positive Ionen auf, auch eine Folge der Lagerung innerhalb der Doppelschicht. Die Radien der größten wasserfallelektrischen Ionen bei reinem Wasser betragen etwa $8 \cdot 10^{-7}$ cm, was mit dem Radius der Wirkungssphäre bei reinem Wasser identisch ist. Ebenso ließen sich die Tiefenerstreckungen der Doppelschicht bei Kochsalz- und Blutlaugensalzlösungen durch Bestimmung der Größen der erzeugten Ionen annähernd festlagen. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß das Größengebiet der durch die freie Ladung erzeugten Ionen vorzugsweise mit jenem des reinen wasserfallelektrischen Bereichs zusammenfällt. Als bevorzugte Tiefe kommt danach eine solche von $5 \cdot 10^{-8}$ bis $6 \cdot 10^{-7}$ cm in Betracht.

Einen experimentellen Beleg für obige Auffassung liefert, wie mir scheint, Hrn. Nolans zweiter Höcker, wie zunächst an Hand der nur das Wesentliche verdeutlichenden Fig. 1 erläutert werde. Die Kurve mit den eingezeichneten Beobachtungen gibt annähernd den Verlauf von Hrn. Nolans Kurve Fig. 8 wieder. Der Höcker I kommt, wie bemerkt, durch die wasserfallelektrische Größenverteilung zustande. Letztere verläuft längs der Kurve *W*. Ohne ihr Vorhandensein würde die Größenverteilung der freien Ladung durch die strichpunktierte Kurve *E* wiedergegeben, welche anfangs konvex zur Spannungsachse,

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

bei steigender Spannung mit geradem Verlaufe in den Höcker II der beobachteten Kurve einmündet, nachdem die reinen wasserfallelektrischen Ionen entladen sind. Bis zum Beginn des Höckers nimmt die entladene Ionenmenge der freien Ladung fast proportional der an den Sprüher gelegten Spannung zu, denn diese liegt, jeweils übereinstimmend mit

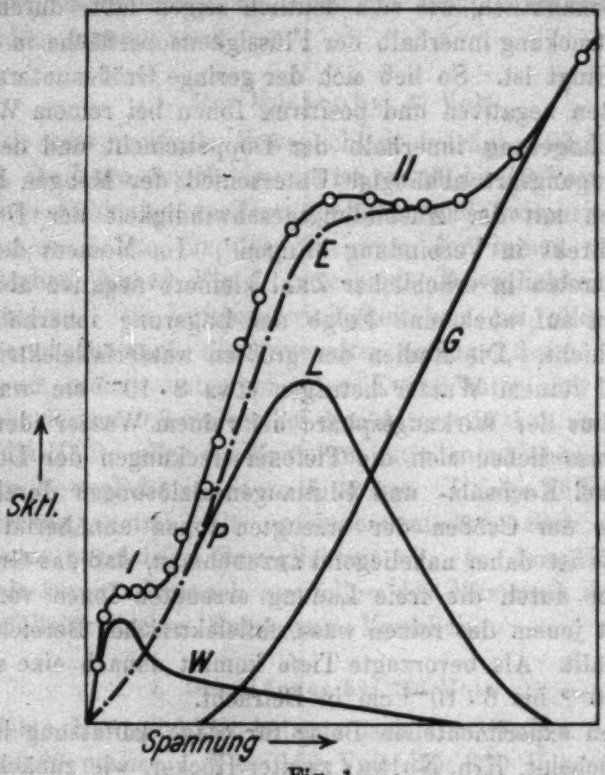


Fig. 1

der Kondensatorspannung, innerhalb des für die Entladung der wasserfallelektrischen Größen erforderlichen Spannungsbereiches. Bei weiter steigender Spannung aber werden alle Ionen aus der bevorzugten wasserfallelektrischen Tiefenlagerung in steigendem Maße im Vorfeld entladen. Der Höcker der Kurve II würde nicht entstehen, wenn bei steigender Spannung am Sprüher die außerhalb des wasserfallelektrischen Bereichs liegenden Ionengrößen in demselben Maße zunehmen würden wie die Größen jenes Bereiches, und würden nur die reinen

wasserfallelektrischen Größen auch bei hohen Spannungen im Sprüher erzeugt, so würde die strichpunktierte Kurve E bei P in die Kurve L zum Maximum abbiegen und gegen O abfallen. Wie der Verlauf der beobachteten Kurve zeigt, findet dies nicht statt. Mit weiter wachsender Spannung am Sprüher treten Größen auf, welche außerhalb des wasserfallelektrischen Bereichs liegen, deren Zunahme durch die Kurve G wiedergegeben wird. Das horizontale Stück des Höckers von 160 bis 320 Volt kommt daher durch Kompensation der Abnahme der wasserfallelektrischen Größen (Kurve L) und der Zunahme der großen Ionen (Kurve G) zustande. Erst wenn keine wasserfallelektrischen Ionen mehr durch das Vorfeld gelangen, wird der Anstieg fortgesetzt. Das Vorhandensein des Höckers dürfte daher als Beleg für die Richtigkeit der Annahme anzusehen sein, daß die freie Ladung an Flüssigkeitsoberflächen weniger an die direkt an den Dampfraum grenzende Molekülschicht gebunden ist, sondern vorzugsweise dieselbe Lagerung wie die rein wasserfallelektrische Belegung annimmt. Das Auftreten der noch größeren Ionen ist wahrscheinlich durch die Zunahme der Tiefenerstreckung der freien Ladung bei hoher Dichte der Belegung zu erklären, auch Anlagerung an neutrale Partikel infolge der hohen Ionendichte kommt in Betracht.

Auch in folgender Weise wird die Abnahme der entladenen wasserfallelektrischen Ionenmengen und die dadurch bedingte Ausbildung des Höckers deutlich. Die obige Deutung bleibt wohlgemerkt dieselbe. Denkt man sich den Versuch in der Weise durchgeführt, daß während einer Meßreihe der Sprüher auf konstanter Spannung geladen bleibt, so erhält man auf Grund obiger Überlegungen eine Stromspannungskurve, welche zu der rein wasserfallelektrischen Kurve ähnlich verläuft, ein ausgeprägtes Maximum bei niederen Spannungen hat und analog der in Fig. 1 vorhandenen Kurve W nach der Voltachse zu abfällt. Man erhält zu jeder Spannung am Sprüher eine derartige Kurve. Sie bilden eine untereinander ähnliche, sich überlagernde Kurvenschar. Die Höhe der Maxima nimmt mit der Höhe der Spannung am Sprüher zu, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Die eingezeichnete Höhe und Lage der Maxima, welche erst experimentell genauer zu ermitteln wäre, kann nur als annähernd gültig betrachtet werden. Die von Hrn.

Nolan gemessene Kurve abzüglich der Überlagerung durch den reinen Wasserfalleffekt ist eine Trajektorie zu jener Kurvenschar. Ihr Schnittpunkt mit jeder Kurve liegt bei der Kondensatorspannung, welche mit der der betreffenden Kurve zugeordneten Span-

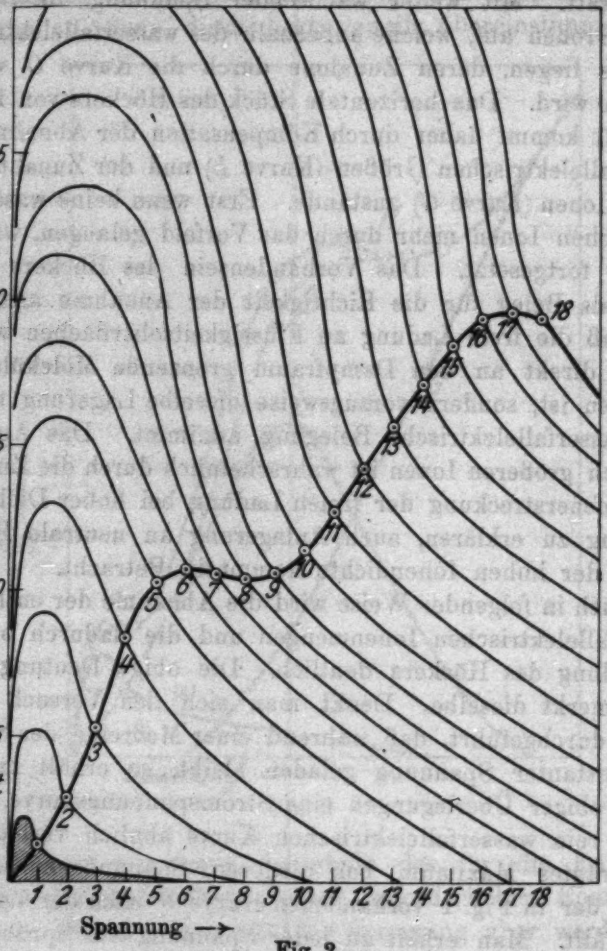


Fig. 2

nung am Sprüher übereinstimmt. Diese zu jedem Schnittpunkte gehörige Spannung ist in Einheiten der Kondensatorspannung (1 Spannungseinheit etwa gleich 40 Volt) aus Fig. 2 ersichtlich. Die Kurvenschar zeigt die Eigentümlichkeit, daß in demjenigen Teil der Kurvenebene, wo der Höcksr II liegt, die äquidistanten

Spannungen entsprechenden Kurven gedrängter zusammenrücken als an den umliegenden Stellen. Die anfängliche Neigung der Trajektorie geht da, wo die Kurven enger zusammenrücken, wie man leicht aus der Fig. 2 entnimmt, in die Horizontale über und steigt wieder an, wenn der Abstand größer wird. Aus dem Kurvenlauf geht deutlich hervor, daß die starke Abnahme der Ladung infolge Erreichung der wasserfallelektrischen Größengrenze das Engerrücken der Kurven verursacht. Es wird nun vollends deutlich, daß der betreffende Höcker keine diskrete Gruppe anzeigt. Man beachte das Größenverhältnis der Trajektorie zu der reinen wasserfallelektrischen Kurve, welche näherungsweise mit der mit Sprüherspannung 1 erhaltenen Kurve zusammenfällt. Die schraffierte Fläche bezeichnet die gesamte entladene, rein wasserfallelektrische Ionenmenge, die gesamte übrige, von Kurven bedeckte Fläche die elektrostatische Ionenmenge. Der ersichtliche riesige Unterschied der im Maximum der wasserfallelektrischen Kurve und im Höcker II der Trajektorie pro Zeiteinheit entladenen Ionenmengen kommt in den von Hrn. Nolan mitgeteilten Kurven (Fig. 7 im Unterschied zu den übrigen) oder in sonstigen Angaben nicht im geringsten zum Ausdruck. Das war die Schwierigkeit bei meiner anfänglichen Deutung. Die Zuordnung des Maximums der einwandfreien Kurve zu dem ihr entsprechenden Höcker wäre sonst mit Sicherheit möglich gewesen.[1])

Die Deutung des zweiten Höckers ergibt sich dann in der bemerkten Weise. Alle in jedem Punkte des Höckers entladenen Mengen sind ausgedehnte, kontinuierliche Größengemische und gehören der durch die Maximumkurven gegebenen kontinuierlichen Größenverteilung an. Die entladene Ionenmenge nimmt, soweit aus Kurven Fig. 2 entnehmbar, bei niederen Spannungen weit stärker als proportional der Spannung am Sprüher zu; dies dürfte durch den schnell erfolgenden Abreißprozeß mit gleichzeitiger Neubildung von Wasseroberfläche und die relativ allmähliche, mit der Spannung zunehmende Ausbreitungsgeschwindigkeit der Ladung auf der Wasseroberfläche, was gleichbedeutend ist mit einer Zunahme der Kapazität der zer-

1) Auch durch unterschiedlichen Bau der Sprüher verursachte, erhebliche Verschiedenheit der Ionenausbeuten hätte eine Unterscheidung kaum erschwert.

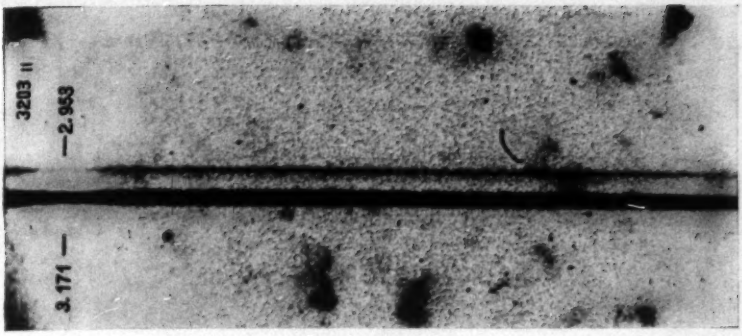
stäubenden Oberfläche, bedingt sein. Auch der Zerreißprozeß könnte mit steigender Ladung intensiver erfolgen.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Ausdehnung der Kurvenschar durch die mechanischen Bedingungen des Zerstäubens begrenzt ist. Die äußerste Kurve ist erreicht, wenn die Zahl und Größe der geladenen Tröpfchen mit weiter steigender Spannung nicht mehr zunehmen. Das Maximum bei 650 Volt zeigt an, daß die Trajektorie die äußerst gelegene Kurve erreicht hat, und bei Spannungen höher als 650 Volt erfolgt der Abstieg auf der äußersten Kurve der Schar, wie in Fig. 2 angedeutet ist.

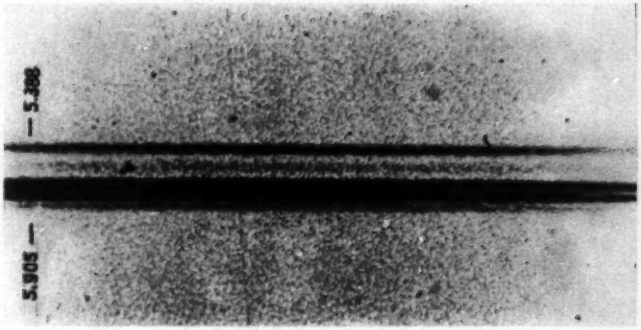
Durch die vorliegenden Bemerkungen werden die Ergebnisse meiner eingangs erwähnten Arbeit vollauf bestätigt. Bei Ionisation durch wasserfallelektrischen Effekt und durch oxydierenden Phosphor werden kontinuierliche Größenbereiche erzeugt. Auch bei radioaktiver Ionisierung konnten keine gesonderten Größen beobachtet werden.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, Februar 1927.

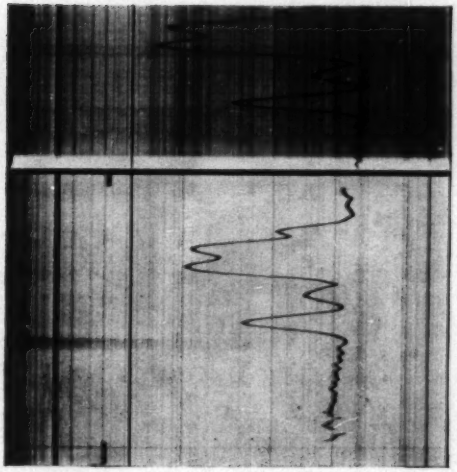
(Eingegangen 14. Februar 1927)



λ ← Fig. 5



λ ← Fig. 4



λ → Fig. 3

1927 № 6

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Das elektrostatische Feld einer Raumladung. I;* *von Otto Emersleben*

Inhaltsverzeichnis. A. Allgemeines über die Theorie der Elektronenröhren. — § 1. Die bisher üblichen makroskopischen Betrachtungen. — § 2. Eine mikroskopische Betrachtung. — § 3. Ziel und Methode der vorliegenden Arbeit. — B. Das Elektron zwischen zwei parallelen Ebenen. — § 4. Zurückführung auf das Potential einer Punktreihe. — § 5. Analytisches Verhalten der Greenschen Funktion: a) Darstellung als Differenz, b) Darstellung durch Reihen für beliebige r und x, c) Darstellungen durch Reihen für $r = 0$, d) Berechnung von $h(^1/_2)$, e) Darstellung durch Reihen für $x = 0$, f) Integraldarstellungen, g) Fourierdarstellungen für $r > 0$. — § 6. Numerische Berechnung. — § 7. Das Potentialgefälle an der Ebene: a) Die Komponenten der Feldstärke, b) Asymptotische Formeln für große r, c) Drei Sonderfälle, d) Verhalten für $r = 0$. — § 8. Vergleich mit Berechnungen der Potentiale von Punktgittern. — C. Das Elektron zwischen sich schneidenden Ebenen. — § 9. Zurückführung auf das Potential einer Punktgruppe: a) Zwei Ebenen, b) Quellenmäßige Darstellung der Greenschen Funktion, c) Körperliche Ecken. — § 10. Analytische Darstellung der Greenschen Funktion. — D. Das Elektron zwischen zwei konzentrischen Kugeln. — § 11. Zurückführung auf das Potential einer Punktmenge. — § 12. Analytische Darstellung der Greenschen Funktion. — E. Zusammenfassung. — § 13. Die Ergebnisse der Abschnitte B bis D.

A. Allgemeines über die Theorie der Elektronenröhren

§ 1. Die bisher üblichen makroskopischen Betrachtungen

Da die Vorgänge in Elektronenröhren nicht nur physikalisch interessant, sondern mit Rücksicht auf die vielseitigen Anwendungen derartiger Röhren auch technisch wichtig sind, sind sie Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, in denen man von verschiedenen Seiten her die Fülle der Erscheinungen qualitativ zu deuten und quantitativ zu erklären suchte.

Die klassische Theorie der Elektronenröhren, wie sie vor etwa 10 Jahren entstand, nimmt quasistationäre Verhältnisse an. Indem man von gegebenen (statischen) Charakteristiken

der Röhre ausgeht, die den Elektronenstrom als Funktion der Spannung zwischen den Elektroden angeben, genügt es, die Spannungen zu kennen, um über das Verhalten der Röhre unterrichtet zu sein. Auch der zeitliche Spannungsverlauf ergibt sich, insbesondere bei Erzeugung von Schwingungen, indem man die beteiligten schwingungsfähigen Gebilde nach an sich bekannten Methoden berücksichtigt. Für diese Gruppe der Theorien genügt es im allgemeinen, die Röhre in dem elektrischen System, dem sie angehört, bezüglich ihrer Wirkungsweise durch andersartige elektrisch wirksame Gebilde geeigneter Größe und Vorzeichen (Widerstand, Kapazität) zu ersetzen. — Darstellung der Röhre nebst ihrer Umgebung in „verkleinertem Maßstabe".

Um, tiefer gehend, den von den einzelnen Elektroden ausgehenden Emissionsstrom zu untersuchen, wurde in erster Näherung von rein elektrostatischen Überlegungen ausgegangen (Annahme konstanten Potentials auf den Elektroden), ohne daß auf die innerhalb der Röhre bewegten Elektronen irgendwie Rücksicht genommen zu werden brauchte. Die speziell bei Röhren mit mindestens drei Elektroden hierfür benötigten Lösungen der Laplaceschen Differentialgleichung wurden bald, nachdem ein Bedürfnis an derartigen Theorien eingetreten war, berechnet.[1]) — Röhren in „natürlicher Größe".

Diese Theorien sind rein *makroskopisch*. Jedoch selbst in den Arbeiten, in denen der Emissionsstrom der Glühkathode untersucht wird oder in denen mit Raumladungen gerechnet wird (beispielsweise bei Doppelgitterröhren) sind die Verfasser weit davon entfernt, die *einzelnen* Elektronen „mikroskopisch" zu betrachten. Auch wo die Schwingungserzeugung nach Barkhausen und Kurz durch Schwingungen von Raumladungen erklärt wird, werden nur deren Frequenzen berechnet. Unter Berücksichtigung des von den Raumladungen erzeugten Feldes scheint man die Elektronenbewegung bisher noch nicht zum Gegenstand *quantitativer* Untersuchungen gemacht zu haben. Hr. van der Pol hat wohl ein ähnliches Problem gelegentlich angedeutet, bemerkt jedoch, zur Be-

1) Literatur etwa O. Emersleben, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 26. S. 61—73. 1925 (im folgenden „R").

rechnung des Feldes einer Triode sei man auf deren Charakteristiken angewiesen, „da die Berechnung des Feldes mit Raumladungen äußerst kompliziert ist".[1])

Es erscheint mir an der Zeit, sich an dies Problem zu wagen.

§ 2. Eine mikroskopische Betrachtung

Wenn diese „Raumladungserscheinungen" und deren Einfluß auf den Verlauf der Elektronen in der Röhre somit wichtig genug erscheinen, eine eingehende quantitative Untersuchung zu rechtfertigen, so erscheint mir zu diesem Zweck *zunächst* eine mikroskopische Betrachtungsweise geeignet. Ein Grenzübergang oder gar eine Extrapolation zur „Makroskopie" ist vielleicht später, wenn weitere Ergebnisse vorliegen, möglich.

Die Fülle der Vorgänge, die bei mikroskopischer Betrachtung der Erscheinungen in der Röhre zu berücksichtigen sind, soll in einer Reihe von Arbeiten skizziert werden. Dabei wird es sich vielfach nur darum handeln, an einzelnen Beispielen — etwa durch Annahmen über die Gestalt der Elektroden — die Betrachtungen durchzuführen. Ich berücksichtige dabei, um die „Mikroskopie" möglichst wahrheitsgetreu zu machen, nur endlich viele Elektronen, und zwar, mit Rücksicht auf eine bessere Übersicht zunächst nur *ein* Elektron, das sich in dem Feld zwischen den Elektroden bewegt. Dabei werde ich zunächst von einer besonderen Steuerelektrode (Gitter) absehen und die Verhältnisse in einer Zweielektrodenröhre untersuchen. Die Methode wird dabei so gewählt, daß sie sich auf beliebige Anzahl von Elektroden anwenden läßt.

Als Beispiel für eine derartige Zweielektrodenröhre dient eine solche aus zwei ineinanderliegenden Kugeln. Besondere Berücksichtigung findet der Fall, daß die beiden Kugeln konzentrisch sind. Ausführlich werde ich die Entartung in zwei parallele Ebenen betrachten. Wenn ich von der fehlenden Steuerelektrode einmal absehe, so können die Ergebnisse trotzdem bereits einen Anhalt über die Vorgänge in Dreielektrodenröhren geben, insbesondere in all den Fällen, in

1) B. v. d. Pol jr., Physica 3. S. 253—275. 1923; Jahrb. d. drahtl. Telegr. 25. S. 121—131. 1925.

denen das Gitter gegenüber der Elektronen aussendenden (Glüh-)Kathode negativ geladen ist. In vielen Fällen ist es als erste Näherung zulässig, nur den Einfluß der beiden Elektroden zu berücksichtigen, auf denen ein Elektron seinen Weg beginnt und beschließt, wenn die anderen Elektroden durch ihren rein elektrostatischen (potentialtheoretischen) Einfluß berücksichtigt werden. Dabei haben die eingehend berechneten Verhältnisse zwischen zwei Ebenen mit Rücksicht auf die Elektronenröhre mit plattenförmigen Elektroden besondere praktische Bedeutung. Die ineinanderliegenden *kugel*förmigen Elektroden sind zurzeit nicht so wichtig wie manche anderen Formen, etwa die Zylinderelektroden, deren Berechnung jedoch eine Erschwerung gebracht hätte, die in dieser ersten Arbeit vermieden werden sollte. Man sieht jedoch, daß kugelförmige Elektroden gewisse Eigenschaften, die Zylinderelektroden gegenüber den ebenen Elektroden auszeichnen, in besonderem Maße zukommen — da den Kugelelektroden gewisse Extremaleigenschaften zukommen.

Zwei ebene Elektroden erzeugen zwischen sich, wenn sich kein Elektron zwischen ihnen bewegt, ein homogenes Feld. Zwei konzentrische Kugeln ergeben einen um so stärkeren Abfall des Potentialgradienten, je verschiedener die Radien sind. Der Abfall ist dabei aus Symmetriegründen auf konzentrischen Kugelschalen an allen Punkten gleich groß. Zwei exzentrische Kugeln ergeben verschiedene Gradienten auf der Oberfläche der Kugel. Man hat daher trotz der Beschränkung auf kugelförmige bzw. ebene Elektroden in der vorliegenden Arbeit eine reichhaltige Mannigfaltigkeit zur Auswahl, um bei einer gegebenen Elektrodenanordnung davon eine als möglichst gute Näherung zu verwenden. Bei Ausdehnung der Überlegungen auf mehrere Elektronen bedarf die Frage der Regelmäßigkeit der Elektronenbewegung noch besondere Berücksichtigung. Eine vollkommen ungeordnete Bewegung etwa im Sinne der kinetischen Gastheorie darf nicht a priori angenommen werden, da diese vielen Verhältnisse kaum gerecht werden dürfte.

Sollen nun die nebeneinander vorhandenen Elektronen statt dessen als regelmäßig angeordnet angenommen werden? Dies würde gewisse rechnerische Vorteile bieten. Unter Ver-

wendung Epsteinscher Zetafunktionen[1]) und ähnlicher zahlentheoretisch gebildeter Funktionen stehen der numerischen Berechnung derartiger regelmäßiger Anordnungen heute geeignete Methoden zur Verfügung, die wiederholt angewandt worden sind, falls es sich um wirklich regelmäßige Verteilungen handelt (Kristallphysik)[2]), oder falls die allgemeinen, beliebigen Anordnungen ohne Schaden durch geordnete ersetzt werden können (Grundwasserbewegung durch Sandschichten).[3]) Auch im vorliegenden Fall kann, von längs der Elektrodenoberfläche gleichartigen Verhältnissen beim Einschaltvorgang (Beginn der Elektronenemission) ausgehend, unter bestimmten nicht sehr einschränkenden Voraussetzungen von einer *geordneten* Elektronenschar ausgegangen werden. Dabei bleibt jedoch die Frage noch zu untersuchen, ob diese geordnete Anordnung stabil ist, ob also bei Entstehung kleiner Unordnung diese von selbst zurückgeht, bzw. um einen geringen Wert schwankt oder ob sich die Unordnung vergrößert und in der Grenze zu einem im Mittel gleichförmigen Elektronenstrom führt. Dies wird außer von der Frequenz sehr erheblich von der Gestalt der Elektronenröhre, insbesondere von deren Symmetrieverhältnissen abhängen. Dabei mag daran erinnert werden, daß jetzt bereits der Einfluß bekannt ist, den unter Umständen die Gestalt der Elektroden auf die Entstehung sehr schneller elektrischer Schwingungen hervorrufen kann, so daß man als „wünschenswerte" Bedingung für das Auftreten von Schwingungen zylindrische Gestalt der Anode ansieht.[4])

Von der Stellung, die die Elektronen zwischen den Elektroden einnehmen, hängt der Einfluß des Anodenpotentials auf die Kathode ab. Man wird hier vorteilhaft die für statische Verhältnisse gebildeten Begriffe, wie den „Durchgriff" durch die Elektronen „Wolke", durch die „Raumladung" anwenden, wobei diese Größe jedoch im vorliegenden Fall im allgemeinen als zeitlich veränderlich anzunehmen ist.

Dabei werde ich mich auf die klassischen Gesetze der

1) P. Epstein, Math. Ann. **56**. S. 615—644. 1903; **63**. S. 205 bis 216. 1906.

2) O. Emersleben, Phys. Ztschr. **24**. S. 73—80, 97—104. 1923 (im folgenden „Z").

3) O. Emersleben, Phys. Ztschr. **26**. S. 601—610. 1925.

4) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. Ztschr. **21**. S. 1—6. 1920.

Elektronenbewegung stützen. Die auftretenden Geschwindigkeiten sind so gering (bei 10 kV noch unter $^1/_5$ Lichtgeschwindigkeit), daß der Unterschied gegenüber der relativistisch berechneten Bewegung einstweilen außer acht bleiben kann.

§ 3. Ziel und Methode der vorliegenden Arbeit

Im vorliegenden I. Teil soll die Elektronen*bewegung* überhaupt noch nicht berücksichtigt werden. Vielmehr soll das elektrische Feld berechnet werden, das die Elektronen im Zustand der Ruhe erzeugen. Es handelt sich somit um eine rein elektrostatische Aufgabe: Die Raumladungswolke ruhend in dem Felde zwischen den Elektroden, die auf verschiedenen Potentialen sein können. Die Elektroden sind daher je auf konstantem Potential, zwischen ihnen in gegebener eventuell großer Anzahl die einzelnen Ladungen $-\varepsilon$. Um für die späteren Betrachtungen über die Elektronenbewegung die auf ein bestimmtes einzelnes Elektron ausgeübten Kräfte zu berechnen, ist in bekannter Weise zu untersuchen, welchen Wert das Potential aller Elektroden und aller Elektronen mit Ausnahme des einen in demjenigen Punkt Q (Aufpunkt) hat, in dem das eine Elektron seinen Sitz hat (unter Berücksichtigung der Umgebung des Aufpunktes, um Kraftgröße und -richtung durch Differentiation zu erhalten). Das Ziel der vorliegenden Arbeit muß daher Beantwortung der Frage sein:

Die n Elektroden $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{E}_2, \ldots \mathfrak{E}_n$ befinden sich je auf dem konstanten Potential $V_1, V_2, \ldots V_n$. In den N Punkten $P_1, P_2, \ldots P_N$ befinden sich je die ruhenden Ladungen $-\varepsilon_1$, $-\varepsilon_2, \ldots -\varepsilon_N$. Welches ist das Potential $\Phi(Q)$ in einem beliebigen Punkt Q des Raumes $\mathfrak{R}$ zwischen den Elektroden? Der Vektor der auf ein Elektron mit Ladung ε im Punkt Q ausgeübten Kraft ist dann gleich

$$-\varepsilon \operatorname{grad} \Phi(Q). \tag{1}$$

Als Integral einer linearen Differentialgleichung läßt sich das Potential $\Phi(Q)$ jedoch durch Superposition von N Einzelpotentialen darstellen.

$$\Phi(Q) = \sum_{\nu=1}^{N} \Phi(P_\nu, Q). \tag{2}$$

Dabei ist $\Phi(P, Q)$ das Potential, das im Punkte Q durch die n Elektroden $\mathfrak{E}_\mu$ mit Potential V_μ und das *eine* Elektron

im Punkt P mit Ladung $-\varepsilon$ erzeugt wird. Es genügt daher die Berechnung der einen Funktion zweier Ortsveränderlicher $\Phi(P, Q)$ für die Lösung des ganzen Problems. Daher rechtfertigt sich die Beschränkung auf ein einziges Elektron, da sich hierauf der allgemeinste Fall zurückführen läßt. Die auf das k^{te} Elektron von den übrigen $N-1$ ausgeübte Kraft ist nach (1) und (2):

$$\mathfrak{K}_k = \varepsilon_k \cdot \operatorname{grad} \sum_{\nu=1}^{N}{}' \Phi(P_\nu, P_k); \tag{3}$$

dabei bedeutet der Strich (′) am Summenzeichen, daß bei der Summation über die Punkte P_ν der Aufpunkt ausgelassen worden ist.

Die Superposition läßt sich in der für die Elektronen durchgeführten Weise (durch Reduktion auf je einem Elektron) nun nicht auch auf die Elektroden ausdehnen (sofern ich die einfache Voraussetzung des vorliegenden Falls, die für Leiter erfüllt ist, daß die Potentiale der einzelnen Elektroden konstant seien, nicht aufgeben will). Wohl aber läßt sich $\Phi(P, Q)$ durch Superposition von $n+1$ einfacheren Normalpotentialen darstellen:

$$\Phi(P, Q) = \sum_{\mu=1}^{n} V_\mu \cdot \varphi_\mu(Q) - \varepsilon G(P, Q). \tag{4}$$

Dabei sei $\varphi_\mu(Q)$ dasjenige in $\mathfrak{R}$ reguläre Potential, das auf der Elektrode $\mathfrak{E}_\mu$ den konstanten Wert 1, auf den anderen $n-1$ Elektroden $\mathfrak{E}$ den konstanten Wert 0 hat. Die Bestimmung dieser regulären Potentiale für die betreffende Elektrodenanordnung kann nach dem Standpunkt der vorliegenden Arbeit als erledigt angenommen werden. Es sei nur bemerkt, daß nicht n Funktionen durch potentialtheoretische Methoden zu bestimmen sind, sondern nur $n-1$, da zwischen ihnen die Gleichung besteht

$$\sum_{\mu=1}^{n} \varphi_\mu(Q) = 1. \tag{5}$$

$G(P, Q)$ ist dann diejenige Potentialfunktion, die durch die Ladung $+1$ in P erzeugt ist und auf *allen* Elektroden $\mathfrak{E}_\nu$ verschwindet.

Es ist also

$$R(Q) = G(P, Q) - \frac{1}{\overline{PQ}} \tag{6}$$

in $\mathfrak{R}$ eine reguläre Potentialfunktion.

$G(P, Q)$ ist die Greensche Funktion des Systems der Elektroden $\mathfrak{E}_\nu$. Sollte der durch die Elektroden $\mathfrak{E}_\nu$ begrenzte Raum $\mathfrak{R}$ nicht beschränkt sein, so wird weiter vorausgesetzt, daß G bei über alle Grenzen sich entfernendem Aufpunkt Q genügend stark gegen Null strebe, um die Eindeutigkeit von G zu sichern.

Die Bestimmung von $\Phi(P, Q)$ und somit die von $\Phi(Q)$ ist somit auf die Bestimmung von n Potentialfunktionen zurückgeführt, die je nicht mehr von den Ladungen und Potentialen, sondern nur noch vom Gebiet $\mathfrak{R}$ und der Elektrodenkonfiguration darin abhängen.

Die Bestimmung der Greenschen Funktion $G(P, Q)$ ist somit die eigentliche für den vorliegenden Teil I der Arbeit verbleibende Aufgabe. Sie läßt sich auf Grund von (6) auf die Bestimmung einer in $\mathfrak{R}$ regulären Potentialfunktion $R(Q)$ zurückführen, die auf dem Rand die Werte $R = -\frac{1}{PQ}$ annimmt, also einen speziellen Fall der ersten Randwertaufgabe der Potentialtheorie.

Für viele Gebiete ist jedoch die Lösung der ersten Randwertaufgabe nicht leichter als die Berechnung der Greenschen Funktion; umgekehrt kann die Greensche Funktion mit Erfolg zur Lösung der ersten Randwertaufgabe herangezogen werden:

$$4\pi u(Q) = \int_\sigma \frac{\partial G(P, Q)}{\partial \nu} u(P)\, d\sigma, \tag{7}$$

wo P ein Punkt auf dem Rande von $\mathfrak{R}$, Q in $\mathfrak{R}$ oder auf dem Rande, $u(P)$ die gegebene Randwertverteilung, $u(Q)$ die gesuchte Funktion im ganzen Gebiet $\mathfrak{R}$. Dabei ist das Integral über die ganze Oberfläche σ von $\mathfrak{R}$ zu erstrecken. $\partial/\partial\nu$ bedeutet die Ableitung nach der inneren Normalen von σ.

Im vorliegenden Fall soll daher eine direkte Methode Verwendung finden, um die Greensche Funktion zu bestimmen.

$n = 1$. Falls nur eine Elektrode vorhanden ist, liegt die Aufgabe verhältnismäßig einfach. Ist insbesondere diese Elektrode eine Kugel, so läßt sich die Greensche Funktion durch

Spiegelung der Ladung 1 an der Kugel (Transformation durch reziproke Radien) bestimmen: sie ist gleich

$$(8) \qquad \frac{1}{\overline{PQ}} - \frac{1}{\overline{P^*Q}},$$

wo P^* der Bildpunkt ist (Lord Kelvin).

$n = 2$. Im vorliegenden Fall mit durch zwei Elektroden begrenzten Gebieten scheinen explizite Bestimmungen Greenscher Funktionen noch nicht durchgeführt zu sein. Wir bedürfen jedoch für den vorliegenden Fall nicht nur einer Lösung überhaupt, die sich beispielsweise graphisch[1]) oder numerisch (es ist ja für jedes Gebiet nur *eine* Funktion!) angeben ließe. Wir brauchen, um weiter rechnen zu können, eine handliche Lösung, mit der sich weitere Rechnungen bequem ausführen lassen. Als solche käme eine *gut* konvergente Reihe in Betracht; aber möglichst nur eine solche, deren Eigenschaften nicht durch eine zu spezielle Wahl eines Entwicklungszentrums verdeckt sind oder die gar nur in einem Teil desjenigen Gebietes $\mathfrak{R}$ konvergiert, in dem die Lösung von uns gebraucht wird. Daher kommt Entwicklung nach Kugelfunktionen von *einem* Punkt aus nicht in Betracht. Durch ein wiederholtes Spiegelungsverfahren wird eine quellenmäßige Darstellung der Greenschen Funktion gegeben, das heißt eine Darstellung, die aus den reziproken Entfernungen von den singulären Punkten der Funktion linear zusammengesetzt ist. Es wird also — mit anderen Worten — eine Verteilung einzelner bis auf P außerhalb von $\mathfrak{R}$ gelegener geladener Punkte — Quellen — angegeben, die „zusammen" (deren Summe) auf dem Rande von $\mathfrak{R}$ das Potential 0 ergeben, also auf Grund des Eindeutigkeitssatzes in $\mathfrak{R}$ und auf dem Rande mit der gesuchten Greenschen Funktion $G(P, Q)$ übereinstimmen. (In einzelnen Fällen, wenn nämlich die Summe der Einzelladungen absolut divergiert, z. B. bei zwei Ebenen, bedarf daher das Wort „zusammen", das heißt die Konvergenz noch einer geeigneten Definition.) Gleichzeitig erweist es sich als zweckmäßig, durch besondere Reihenfolge der Summation die Konvergenz zu verbessern. Die Möglichkeit einer nach obigem

1) Vgl C. Runge, Göttinger Nachr. Math.-phys. Kl. 29. 7. 1911; W. Rottsieper, Diss. Göttingen 1914.

geeigneten Darstellung schuf ich mir durch geeignete Wahl der Elektrodengestalt.

Die Methode der *wiederholten* Spiegelungen läßt sich unter anderem vorteilhaft anwenden, wenn die Elektroden in beliebiger Anzahl ($n \geqq 2$; für $n = 1$ *einfache* Spiegelung, vgl. oben) *Kugeln* sind, einschließlich ihrer Ausartungen (Ebenen, Punkte). Sie ist nicht einmal auf zweidimensionale Räume beschränkt sondern für beliebige Dimensionszahlen $p \leqq 2$ auf $p - 1$ dimensionale Kugeloberflächen in p-dimensionalen Räumen anwendbar ($p = 2$: Kreislinien in der Ebene). Auf diese allgemeineren potentialtheoretischen Fragen gedenke ich an anderer Stelle zurückzukommen.

Unsere Beispiele bestehen somit darin, die Greensche Funktion zu bestimmen für:

zwei parallele Ebenen — Abschnitt B,
sich schneidende Ebenen — Abschnitt C,
zwei konzentrische Kugeln — Abschnitt D.

Zwei exzentrische, insbesondere ineinanderliegende, Kugeln lassen sich mit der Methode des Abschnittes D berechnen.

Dabei ruht das Elektron jedesmal in dem Raum „zwischen" den beiden Elektroden, also in einem Punkt, von dem aus jede der beiden Elektroden durch eine stetige Kurve zu erreichen ist, die die andere Elektrode nicht schneidet.

Für die Durchführung der Rechnung wurde berücksichtigt, daß besonderes Interesse an dem Verlauf der Potentialfunktion, also auch der Greenschen Funktion einmal dann vorhanden ist, wenn Q auf einer der Elektroden liegt, außerdem wenn Q auf der durch P gehenden Verbindungsgeraden beider Kugelmittelpunkte liegt (bzw. bei parallelen Ebenen, wenn $\overline{PQ}$ senkrecht auf jeder der beiden Ebenen steht).

B. Das Elektron zwischen zwei parallelen Ebenen

§ 4. Zurückführung auf das Potential einer Punktreihe

Es ist daher zunächst das Feld eines Elektrons mit der Ladung $-\varepsilon$ zu bestimmen, das im Punkt P zwischen zwei parallelen leitenden Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ ruht.

Die beiden Ebenen mögen den Abstand $a/2$ voneinander

haben, der Abstand des Elektrons von der („linken") Ebene $\mathfrak{E}$ sei p (Fig. 1):

$$\overline{PE} = p \leqq \frac{a}{2}. \tag{10}$$

Gesucht ist in einem beliebigen Punkt Q zwischen den beiden Ebenen das Potential $\Phi(P, Q)$ des Elektrons, das auf den beiden Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ konstant sei. $Q_{\mathfrak{E}}$ bzw. $Q_{\mathfrak{F}}$ bedeute einen Punkt Q, der auf $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{F}$ liegt:

$$\begin{cases} \Phi(P, Q_{\mathfrak{E}}) = U, \\ \Phi(P, Q_{\mathfrak{F}}) = V. \end{cases} \tag{11}$$

Hierin sei $\Phi(P, Q)$, solange $Q \neq P$ ist, für alle Punkte P und Q des Gebietes $\mathfrak{G}$ zwischen den beiden Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ zweimal nach den Koordinaten von Q differentiierbar und es sei dort

$$\Delta_Q \Phi(P, Q) = 0. \tag{12}$$

Dabei bedeutet Δ_Q den Laplaceschen Operator nach den Koordinaten von Q. Nach den Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ zu sei Φ stetig.

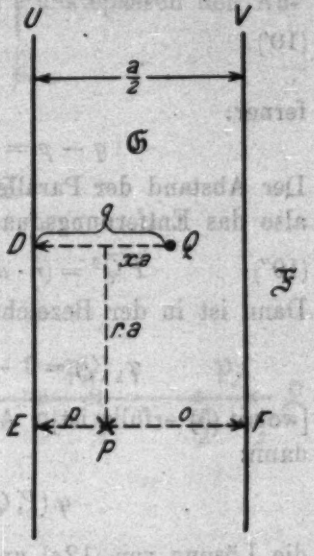


Fig. 1

Die Potentialfunktion Φ, die danach als Funktion von Q in $\mathfrak{G}$ genau einen singulären Punkt, P, hat und auf dem Rande die durch (11) gegebenen Randwerte annehmen soll, wird auf Grund von (4) und (5) durch Superposition zweier Potentialfunktionen $\varphi(P, Q)$ und $G(P, Q)$ dargestellt, von denen die erstere, φ, in ganz $\mathfrak{G}$ regulär ist und auf den Randebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ die vorgeschriebenen Werte (11) annimmt, während die andere, G, längs des ganzen Randgebietes die speziellen Werte 0 hat, im Innern jedoch in P die durch die Ladung 1 verursachte Singularität besitzt — also die Greensche Funktion des Gebietes $\mathfrak{G}$ ist:

$$\Phi(P, Q) = \varphi(P, Q) - \varepsilon \cdot G(P, Q); \tag{4$^+$}$$

$$\begin{cases} \varphi(P, Q_{\mathfrak{E}}) = U, \\ \varphi(P, Q_{\mathfrak{F}}) = V; \end{cases} \tag{11a}$$

$$G(P, Q_{\mathfrak{E}}) = G(P, Q_{\mathfrak{F}}) = 0, \tag{11b}$$

(12a) $$\Delta_Q \varphi(P,Q) = 0 \text{ in } \mathfrak{G};$$

(12b) $$\Delta_Q \left[G(P,Q) - \frac{1}{\overline{PQ}} \right] = 0 \text{ in } \mathfrak{G}, \text{ außer in } P.$$

Es sei q der Abstand des Aufpunkts Q von der Ebene $\mathfrak{E}$, o der Abstand des Elektrons P von der Ebene $\mathfrak{F}$:

(10′) $$\begin{cases} \overline{PF} = o \leqq \frac{a}{2}, \\ \overline{QD} = q \leqq \frac{a}{2}, \end{cases}$$

ferner:

$$q - p = a \cdot x, \quad q + p = a \cdot y.$$

Der Abstand der Parallelen $\overline{PE}$ und $\overline{QD}$ voneinander sei $r \cdot a$, also das Entfernungsquadrat

(10″) $$\overline{PQ}^2 = (r \cdot a)^2 + (x \cdot a)^2 = a^2(r^2 + x^2).$$

Dann ist in der Bezeichnung von (4), (10′)

$$\varphi_1(Q) = 1 - \frac{2q}{a}, \qquad \varphi_2(Q) = \frac{2q}{a},$$

[womit (5) erfüllt ist]. Auf Grund von (4) und (4^+) ergibt sich dann:

$$\varphi(P,Q) = U + \frac{2q}{a}(V - U),$$

die Lösung von (12a) und (11a).

Zur Lösung der gestellten Aufgaben bedarf es daher nur noch der Angabe der Greenschen Funktion. Diese läßt sich, behaupte ich, als das Potential einer Reihe gleicher Punktepaare von der Gesamtladung 0 darstellen, die sämtlich in gleichen Abständen auf einer Geraden liegen. Es handelt sich, meiner Behauptung zufolge, um folgende Punktreihe $\mathfrak{P}$ (Fig. 2, in der die positiven Ladungen durch ein liegendes Kreuz, die negativen durch einen Punkt angedeutet sind):

Auf einer Geraden $\mathfrak{L}$ befindet sich ein Punkt P_0^+ mit der Ladung $+1$, davon nach „links“ zu in einem Abstand $2p$ der Punkt P_0^- mit Ladung -1, davon nach links im Abstand $2o$ der Punkt P_{-1}^+ mit Ladung $+1$ und so fort abwechselnd in den Abständen $2p$ und $2o$ nach links zu mit den Ladungen -1 und $+1$ die Punkte P_{-1}^-, P_{-2}^+, … P_{-n}^-, $P_{-(n+1)}^+$. Desgleichen von P_0^+ nach rechts zu im Abstand $2o$ mit Ladung -1 der Punkt P_1^-, im Abstand $2p$ von diesem

mit Ladung $+1$ der Punkt P_1^+ usw. Die Punkte P_n^+ und P_n^- (mit $n = 0, 1, -1, 2, -2, \ldots$) bilden zusammen das Punktepaar $\mathfrak{P}_n$ mit der Gesamtladung 0. Wegen

$$p + o = \frac{a}{2} \tag{10'''}$$

hat jeder Punkt von dem entsprechenden (gleich geladenen) Punkt jedes der beiden benachbarten Punktepaaren den Abstand a:

$$\overline{P_n^+ P_{n+1}^+} = \overline{P_n^- P_{n+1}^-} = a. \tag{14}$$

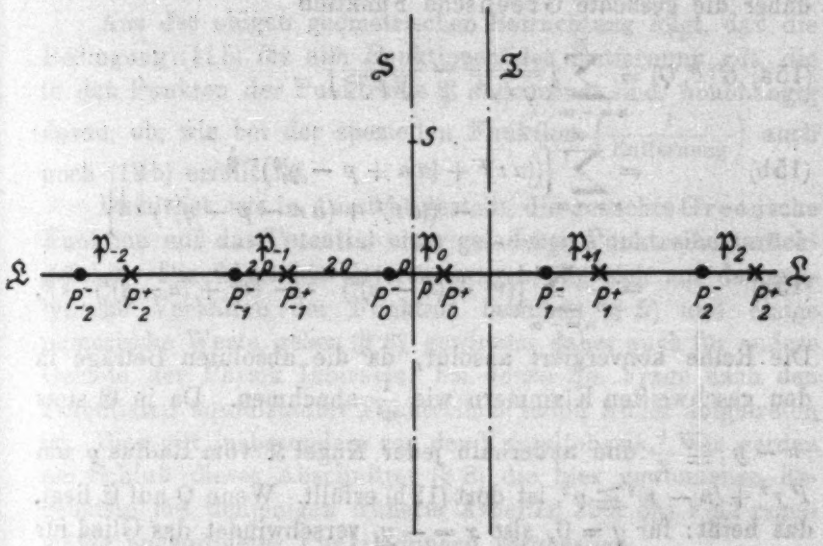


Fig. 2

Das elektrostatische Potential der beiden Punkte P_0^+ und und P_0^- auf einen Aufpunkt S auf der Symmetrieebene $\mathfrak{S}$ dieser beiden Punkte hebt sich wegen der entgegengesetzten Ladung gegenseitig auf. Es heben sich aber auch die Potentiale von P_1^- und P_{-1}^+ gegenseitig auf, da beide von $\mathfrak{S}$ den Abstand $(2o \pm p)$ haben, desgleichen die Potentiale der Punkte P_1^+ und P_{-1}^-, die beide den Abstand $a + p$ von $\mathfrak{S}$ haben. Ebenso hebt sich jedes weitere Punktepaar $\mathfrak{P}_n$ mit dem Paar $\mathfrak{P}_{-n}$ auf. Das Potential in jedem Punkt S der Ebene $\mathfrak{S}$ ist daher gleich 0 — bei dieser Reihenfolge der Summation. Wenn die Reihe der Potentiale nach neutralen Punktepaaren

summiert wird, konvergiert sie absolut. Daher ist das Potential in $\mathfrak{S}$ gleich 0 sogar unabhängig von der Summationsfolge.

Dasselbe gilt für die Symmetrieebene $\mathfrak{T}$ der beiden Punkte P_0^+ und P_1^-:

Auch auf dieser ist das Gesamtpotential der Punktreihe $\mathfrak{P}$ gleich 0.

Wenn nun die Punktreihe so zu den Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ angeordnet wird, daß $P_0^+ = P$ wird, und daß $\mathfrak{L} \perp \mathfrak{E}$, also auch $\perp \mathfrak{F}$ steht, so fällt $\mathfrak{S}$ mit $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{T}$ mit $\mathfrak{F}$ zusammen, das durch die Punktreihe erzeugte Newtonsche Potential liefert daher die gesuchte Greensche Funktion

$$(15a)\quad G(P,Q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{Q\,P_n^+} - \frac{1}{Q\,P_n^-}\right)$$

$$(15b)\quad = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\left\{\left((a\,r)^2 + (a\,n + p - q)^2\right)^{-\frac{1}{2}} - \left((a\,r)^2 + (a\,n - p - q)^2\right)^{-\frac{1}{2}}\right\}$$

$$(15c)\quad = \frac{1}{a}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left\{\left(r^2 + (n-x)^2\right)^{-\frac{1}{2}} - \left(r^2 + (n-y)^2\right)^{-\frac{1}{2}}\right\}.$$

Die Reihe konvergiert absolut, da die absoluten Beträge in den geschweiften Klammern wie $\frac{1}{n^2}$ abnehmen. Da in $\mathfrak{G}$ stets $|n-y| \geqq \frac{1}{2}$ und außerhalb jeder Kugel $\mathfrak{K}$ vom Radius ϱ um P $r^2 + (n-x)^2 \geqq \varrho^2$, ist dort (12b) erfüllt. Wenn Q auf $\mathfrak{E}$ liegt, das heißt: für $q = 0$, also $x = -y$, verschwindet das Glied für $n = 0$, die anderen Glieder heben sich paarweise auf, nämlich der erste Teil des Gliedes für n mit dem zweiten Teil des Gliedes für $-n$ und umgekehrt.

Daher:

$$G(P, Q_{\mathfrak{E}}) = 0,$$

wie in (11b) behauptet.

Wenn Q auf $\mathfrak{F}$ liegt, das heißt für $q = \frac{a}{2}$ ist nach (10′) $x + y = 1$.

Daher ist

$$(n-y)^2 = (n-1+x)^2 = \left(-(n-1) - x\right)^2 = (m-x)^2$$

für

$$m = -(n-1),$$

das heißt: bei (15) heben sich der erste Teil des Gliedes für $n = 0$ und der zweite des Gliedes für $n = 1$ gegenseitig auf, desgleichen der erste Teil des Gliedes für $n = -1$ und der zweite Teil des Gliedes für $n = 2$, allgemein der erste Teil des Gliedes für $-(n-1)$ und der zweite Teil des Gliedes für n; weil die Gleichung $x + y = 1$ in x und y symmetrisch ist, hebt sich auch umgekehrt auf: der erste Teil des Gliedes für n und der zweite Teil des Gliedes für $-(n-1)$.

Also ist auch der zweite Teil der Behauptung (11b) erfüllt:

$$G(P, Q_{\mathfrak{P}}) = 0 .$$

Aus der obigen geometrischen Betrachtung folgt, daß die Bedingung (11b) für alle Funktionen der Entfernung gilt, die in den Punkten der Punktreihe $\mathfrak{P}$ angeordnet sind, unabhängig davon, ob, wie bei der speziellen Funktion $\left(\frac{1}{\text{Entfernung}}\right)$ auch noch (12b) erfüllt ist.

Damit ist, wie in Aussicht gestellt, die gesuchte Greensche Funktion auf das Potential einer geladenen Punktreihe zurückgeführt. Die folgenden Untersuchungen, die sich auf das analytische Verhalten der Funktion beziehen (§ 5) und einige numerische Werte geben (§ 6), gewinnen daher auch für andere Gebiete der Physik Interesse, bei denen die Frage nach den Potentialen äquidistanter Punktreihen schon früher aufgetreten ist. Dies gilt insbesondere von der Kristallphysik. Wir werden am Schluß dieses Abschnittes (§ 8) die hier gewonnenen Ergebnisse mit denjenigen früherer Arbeiten über das Feld regelmäßig angeordneter Punktladungen vergleichen.

§ 5. Analytisches Verhalten der Greenschen Funktion

a) Darstellung als Differenz

Eine räumliche Greensche Funktion ist im allgemeinen eine Funktion von sechs Ortsvariablen (drei für den Aufpunkt und drei für die Ladung) und von den Gebietsvariablen. Als Gebietsvariable tritt im vorliegenden Fall nur der Abstand $a/2$ der beiden Ebenen auf. Die anderen Variablen sind durch die Darstellung (15b) bereits auf drei reduziert. Geeignete Wahl dieser drei Ortsvariablen hat außerdem zur Folge gehabt, daß in (15c) die Gebietsvariable nur noch in der multiplikativen Konstanten $1/a$ auftritt.

Trotzdem besitzt die Funktion dreier Veränderlicher $a \cdot G(P, Q)$ noch nicht die gewünschte Übersichtlichkeit. Daher soll sie auf die Differenz zweier Funktionen von je nur zwei Veränderlichen zurückgeführt werden, und zwar jedesmal derselben Funktion, in der nur eine andere Variable auftritt.

$$a \cdot G(P, Q) = g(r, x) - g(r, y). \tag{20}$$

b) Darstellung durch Reihen für beliebige r und x

Obgleich jedes Glied der Reihe (15c) für sich die Differenz zweier Ausdrücke ist, von denen der erste nur von r und x, der andere nur von r und y abhängt, läßt sich die Reihe für $a \cdot G$ nicht unmittelbar zerlegen, da die entstehende Reihe nicht konvergieren würde. Ich definiere jedoch:

$$g(r, x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \left\{ \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{|n|} \right\}. \tag{21}$$

Dabei bedeutet der Strich $'$ über dem $\sum$-Zeichen, daß das Glied $\frac{1}{|n|}$ nur für $n \neq 0$ subtrahiert werden soll. Alle Quadratwurzeln seien positiv. Bei Annäherung an den n-ten Gitterpunkt $r^2 + (n - x)^2 = 0$ wächst das n-te Glied dieser Reihe über alle Grenzen. Für jeden anderen Punkt konvergiert die Reihe wie $1/n^2$, also absolut. Daher ist wegen (15c) $g(r, x)$ eine solche Funktion zweier Veränderlicher, die die in (20) geforderte Zerlegung leistet. Die Untersuchung wird sich daher der Funktion g zuwenden.

Wenn m eine ganze Zahl ist, ist auch:

$$g(r, x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \left\{ \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{|n + m|} \right\}, \tag{21$^+$}$$

dabei bedeutet der Strich $'$, daß die Subtraktion nicht auszuführen ist, wenn der Nenner $n + m = 0$ ist.

In (21$^+$) ist für $m = 1$:

$$\begin{aligned} g(r, x) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \left\{ \left[r^2 + \left((n + 1) - (x + 1)\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{|n + 1|} \right\} \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty}{}' \left\{ \left[r^2 + (k - (x + 1))^2\right]^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{|k|} \right\} \\ &= g(r, x + 1). \end{aligned}$$

$g(r, x)$ hat daher in x die Periode 1.

Durch die Substitution $x \| -x$ vertauschen sich die Glieder mit Index n und $-n$. Daher ist g in x eine gerade Funktion.

Daß g auch in r eine gerade Funktion ist, ist wegen des ausschließlichen Vorkommens von r^2 trivial. Also:

$$(22)\qquad \begin{cases} g(r,x) = g(r,x+1) \\ \qquad\quad = g(r,-x) \\ \qquad\quad = g(-r,x). \end{cases}$$

Da $g(0,x)$ mit $x \to 0$ wie $\frac{1}{|x|}$ über alle Grenzen wächst, also nicht integrabel ist, läßt sich g für $r = 0$ trotz der Periodizität nicht durch eine Fouriersche Reihe darstellen.

Für $r \neq 0$ läßt sich $g(r,x)$ zwar durch eine Fouriersche Reihe darstellen — vgl. Teil g) dieses Paragraphen —, doch konvergiert diese für kleine r recht schlecht. Da andererseits auch die Konvergenz der Reihen (21) nicht befriedigt wird, soll eine besser konvergierende Darstellung gegeben werden.

Aus (21) folgt:

$$(\overline{21})\qquad \begin{cases} g(r,x) = (r^2+x^2)^{-\frac{1}{2}} + \sum_{n=1}^{\infty}\Big\{(r^2+(n-x)^2)^{-\frac{1}{2}} \\ \qquad\qquad + (r^2+(n+x)^2)^{-\frac{1}{2}} - \frac{2}{n}\Big\}. \end{cases}$$

Diese Reihe konvergiert besser als Reihe (21), da die Glieder wie $\frac{1}{n^3}$ gegen Null streben. Für zwei Sonderfälle, für $r = 0$ und für $x = 0$ soll die Güte der Konvergenz zu weiteren Rechnungen ausgenutzt werden.

c) Darstellungen durch Reihen für $r = 0$, $x \neq 0$

Es ist

$$(23)\qquad g(0,x) = \frac{1}{|x|} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{|n-x|} + \frac{1}{|n+x|} - \frac{2}{n}\right).$$

Für $(\overline{24})$ $|x| < 1$ ist:

$$g(0,x) = \frac{1}{|x|} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{n-x} + \frac{1}{n+x} - \frac{2}{n}\right).$$

$$(\overline{23})\qquad = \frac{1}{|x|} + 2x^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n(n^2-x^2)},$$

für (24^+) $0 < x < 1$:

$$(23^+) \qquad g(0,x) = \frac{1}{x} + 2x^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n^2-x^2)}.$$

Die rechte Seite von (23) ist als Spezialfall von $\overline{(21)}$ eine periodische Funktion von x.

Die Darstellungen $\overline{(23)}$ und (23^+) sind nicht mehr periodisch. Sie stimmen mit $g(0,x)$ nur in dem durch $\overline{(24)}$ bzw. (24^+) angegebenen Intervall überein. Die Werte, die sie außerhalb dieses Intervalls annehmen, interessieren im vorliegenden Zusammenhang nicht direkt. Trotzdem wird diesen Funktionen bei der Berechnung ein Vorrang gegeben werden, insbesondere der Funktion der rechten Seite von (23^+), die analytisch ist in x. Sie sei $h(x)$. Für *alle* x sei also:

$$(25) \qquad \begin{cases} h(x) = \frac{1}{x} + 2x^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n^2-x^2)} \\ = \frac{1}{x} - x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{1}{x+n} + \frac{1}{x-n} \right) \\ = x \sum_{n=-1}^{-\infty} \frac{1}{n(x+n)} + \frac{1}{x} - x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+x)} \end{cases}$$

ist daher meromorph in x mit den Polen erster Ordnung $x =$ ganze Zahl und dem Residuum -1 für positive x, $+1$ für $x \leqq 0$. Während g eine periodische Funktion von x ist, gilt dies für $h(x)$ nicht. Allgemein ist nämlich nach (25) $h(x) - \frac{1}{x}$ eine gerade Funktion, also

$$(25^1) \qquad h(x) - h(-x) = \frac{2}{x}$$

für alle nicht ganzzahligen x. Daher ist beispielsweise:

$$h\left(\frac{1}{2}\right) - h\left(-\frac{1}{2}\right) = 4,$$

während

$$(22') \qquad g(0,x) - g(0,x-1) = 0,$$

also:

$$(22) \qquad g\left(0,\frac{1}{2}\right) - g\left(0,-\frac{1}{2}\right) = 0.$$

$h(x)$ ist somit nicht periodisch mit der Periode 1. Es kann aber überhaupt nicht periodisch sein. Mit Rücksicht auf

die Pole für ganzzahlige x kann als Periodenlänge höchstens eine ganze Zahl in Betracht kommen; aber auch diese Möglichkeit wird durch die Tatsache ausgeschlossen, daß die Residuen für $x \leqq 0$ und $x > 0$ verschiedene Werte haben.

Numerische Werte und graphische Darstellungen für $h(x)$ ergeben sich aus § 6, Tab. 1 und Fig. 3.

Statt der Partialbruchzerlegung (25) bietet die in $x = 0$ entwickelte *Potenzreihe* von $h(x)$ in manchen Fällen gewisse Vorteile, insbesondere für kleine x. Es ist für $|x| < 1$:

$$h(x) = \frac{1}{x} + 2x^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{x^2}{n^2}\right)^m .$$

Wegen der gleichmäßigen Konvergenz der Reihe (25) für $|x| < 1 - \delta (\delta > 0)$ ist nach dem Weierstraßschen Doppelreihensatz:

$$(26) \quad \begin{cases} h(x) = \frac{1}{x} + 2x^3 \sum_{m=0}^{\infty} x^{2m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3+2m}} \\ \qquad = \frac{1}{x} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} x^{2m} \cdot \zeta(2m+1). \end{cases}$$

Hierbei bedeutet

$$(27) \qquad \zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s},$$

die Riemannsche Zetafunktion (numerische Werte § 6, Tab. 2 und 3). — Wenn $x = 1$, divergiert die Reihe (26). Für solche Werte von x, die nahe an 1 liegen, wird man daher die frühere Reihe (25) dieser Reihe (26) vorziehen. Beide sind jedoch Spezialfälle einer Darstellung für $h(x)$, die sich der Größe von x noch besser anpassen läßt: Es sei $k > 0$, ganz,

$$(27') \qquad \zeta_k(s) = \sum_{n=k}^{\infty} \frac{1}{n^s},$$

also

$$(27'') \qquad \zeta_1(s) = \zeta(s).$$

Dann ist nach (25) für $|x| < k$, indem dort nur die Glieder $n \geqq k$ in eine Potenzreihe entwickelt werden:

$$(26') \quad h(x) = \frac{1}{x} + 2x^3 \sum_{n=1}^{k-1} \frac{1}{n(n^2 - x^2)} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} x^{2m} \zeta_k(2m+1).$$

Die Vertauschbarkeit der Summationsreihenfolge ergibt sich in derselben Weise wie bei (26).

Aus (26′) folgt für $k = 1$: (26),

für $k \to \infty$: (25).

d) Berechnung von $h(\frac{1}{2})$

Um eine Grundlage für die späteren numerischen Berechnungen zu erhalten und den Vergleich mit einer noch anzugebenden Funktion zu bekommen, interessiert das Minimum von $g(0, x)$, d. h. ohne Beschränkung der Allgemeinheit der Wert für $x = \frac{1}{2}$. Zur Berechnung des Wertes von $h(\frac{1}{2}) = g(0, \frac{1}{2})$ gehe ich für $s > 1$ aus von der Funktion

$$g_s(0,x) = x^{-s} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{(n-x)^s} + \frac{1}{(n+x)^s} - \frac{2}{n^s}\right), \tag{23s}$$

so daß

$$g(0,x) = \lim_{s \to 1} g_s(0,x)$$

ist. Wegen

$$\sum_{n=1}^{\infty}(2n-1)^{-s} = \zeta(s)\cdot(1-2^{-s}) \tag{24u}$$

ist:

$$\begin{aligned} g_s\left(0,\frac{1}{2}\right) &= 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{\left(n-\frac{1}{2}\right)^s} - \frac{1}{n^s}\right) \\ &= 2^{1+s}\sum_{n=1}^{\infty}(2n-1)^{-s} - 2\sum_{n=1}^{\infty}n^{-s} \\ &= 2^{1+s}\,\zeta(s)(1-2^{-s}) - 2\cdot\zeta(s) \\ &= 4\,\zeta(s)\cdot(2^{s-1}-1). \end{aligned}$$

Da $\zeta(s)$ an der Stelle $s = 1$ einen Pol erster Ordnung mit dem Residuum 1 hat, ist:

$$g\left(0,\frac{1}{2}\right) = \lim_{s=1} g_s\left(0,\frac{1}{2}\right) = 4\cdot\lim_{s=1}\frac{2^{s-1}}{s-1} = 4\lg 2. \tag{23**}$$

e) Darstellung durch Reihen für $x = 0$, $r > 0$

$$g(r,0) = \frac{1}{r} + 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(r^2+n^2\right)^{-1/2} - \frac{1}{n}\Big). \tag{23′}$$

Auch diese Reihe läßt sich für $|r| < k$ in eine der Reihe (26′) entsprechende gemischte Reihe entwickeln:

$$(23\,\mathrm{r})\quad \begin{cases} g(r,0) = \frac{1}{r} + 2\sum_{n=1}^{k-1}\left((r^2+n^2)^{-1/2} - \frac{1}{n}\right) \\ \qquad + 2\sum_{n=k}^{\infty}\frac{1}{n}\left(\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{r}{n}\right)^{2m}\binom{-\frac{1}{2}}{m} - 1\right) \\ = \frac{1}{r} - 2\sum_{n=1}^{k-1}\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{\sqrt{n^2+r^2}}\right) \\ \qquad - \sum_{m=1}^{\infty}(-2)\binom{-\frac{1}{2}}{m}\zeta_k(2m+1)\,r^{2m}\,. \end{cases}$$

Für $k = 1$ ergibt sich hieraus die für genügend kleine r gut konvergente Reihe:

$$g(r,0) = \frac{1}{r} - \zeta(3)\,r^2 + \frac{3}{4}\zeta(5)\,r^4 - \frac{5}{8}\zeta(7)\,r^6 + \ldots;$$

für größere $r < 2$, auch solche, die noch kleiner als 1 sind, empfiehlt sich zumindest $k = 2$ zu nehmen:

$$g(r,0) = \frac{1}{r} + 2\cdot\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+r^2}}\right) - \zeta_2(3)\cdot r^2 + \frac{3}{4}\zeta_2(5)\,r^4 - \ldots.$$

Da $\zeta_2(n) \sim 2^{-n}$ für $n \to \infty$, so konvergiert diese Reihe bedeutend besser als die frühere mit $k = 1$ [wegen $\zeta(n) \to 1$ für $n \to \infty$].

Das Verhalten von $g(r,0)$ wird zum Teil bereits aus den soeben abgeleiteten Formeln ersichtlich:

$g(r,0)$ wächst mit $r \to 0$ wie $1/r$ über alle Grenzen. Für alle $r > 0$ ist die Differenz

$$(23\,\mathrm{d})\qquad g(r,0) - \frac{1}{r} < 0\,..$$

Für $r \to 0$ strebt der Wert dieser Differenz gegen 0 proportional r^2:

$$(23\,\mathrm{dr})\quad g(r,0) - \frac{1}{r} = -\,r^2\cdot\zeta(3) + \text{Glieder mit } r^4 \text{ und höheren Potenzen.}$$

Im Gegensatz hierzu gilt für $g(0,x)$ bei $x \to 0$:

$$(23\,\mathrm{dx})\quad g(0,x) - \frac{1}{x} = +\,2x^2\cdot\zeta(3) + \text{Glieder mit } x \text{ und höheren Potenzen.}$$

Da für alle n $(n^2+r^2)^{-1/2}$ eine monoton fallende Funktion

von r ist, fällt für alle Werte von r $g(r,0)$ monoton. $g(r,0)$ ist ferner nach der Seite des Nullpunkts zu konvex. Allgemein sind alle Ableitungen ungerader Ordnung von $g(r,0)$ negativ, alle Ableitungen gerader Ordnung positiv.

Über das Verhalten von $g(r,0)$ für $r \to \infty$ folgt aus der Fourierreihe von $g(r,x)$

$$g(r,0) = -2\lg r + 2\lg\gamma + 0(1),$$

wo $\lg\gamma$ die Eulersche Konstante ist und $0(1)$ bedeutet, daß der Rest (der im vorliegenden Fall übrigens stets positiv ist) mit r gegen 0 strebt (vgl. hierzu Abschnitt g) dieses Paragraphen!)

f) Integraldarstellungen

$g(r,x)$ gestattet eine Integraldarstellung durch das Eulersche Integral, die analog ist einer bekannten Integraldarstellung Epsteinscher Zetafunktionen[1]). Auf diese soll hier nicht eingegangen werden, sondern nur auf eine weitere für $r=0$ gültige Integraldarstellung. Für $0<x<1$ ist nämlich:

$$\frac{\Gamma(s)}{x^s} = \int_0^\infty z^{s-1} e^{-xz}\,dz, \qquad \text{für } n>0:$$

$$\Gamma(s)\left(\frac{1}{n-x} - \frac{1}{n}\right) = \int_0^\infty z^{s-1} e^{-nz}(e^{xz}-1)\,dz,$$

$$\Gamma(s)\left(\frac{1}{n+x} - \frac{1}{n}\right) = \int_0^\infty z^{s-1} e^{-nz}(e^{-xz}-1)\,dz,$$

also:

$$\Gamma(s)\cdot\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{n-x} + \frac{1}{n+x} - \frac{2}{n}\right) = \int_0^\infty z^{s-1}\frac{\left(e^{\frac{xz}{2}} - e^{-\frac{xz}{2}}\right)^2}{e^z-1}\,dz.$$

Wegen (23) und (25) ist in $0<x<1$ daher mit Rücksicht auf $\Gamma(1)=1$:

$$g(0,x) = h(x) = \int_0^\infty \frac{e^{(1-x)z} + e^{xz} - 2}{e^z-1}\,dz.$$

Die Darstellung wird symmetrischer durch die Transformation $x = \frac{1}{2} - y$. Danach ist für $|y| < \frac{1}{2}$:

---

1) O. Emersleben, Z a. a. O. S. 76, Formel (15).

$$(26)\quad \begin{cases} g\left(0,\frac{1}{2}-y\right) = h\left(\frac{1}{2}-y\right) = \int_0^\infty \frac{e^{yz} - 2e^{-\frac{z}{2}} + e^{-yz}}{e^{\frac{z}{2}} - e^{-\frac{z}{2}}}\, dz \\ \qquad = \int_0^\infty \frac{e^{yz} - 2 + e^{-yz}}{e^{\frac{z}{2}} - e^{-\frac{z}{2}}}\, dz + 2\int_0^\infty \frac{1 - e^{-\frac{z}{2}}}{e^{\frac{z}{2}} - e^{-\frac{z}{2}}}\, dz. \end{cases}$$

Für $y = 0$ ist das erste Integral, weil der Zähler für alle z verschwindet, gleich 0. Daher ist das zweite Integral

$$(28)\qquad g\left(0,\frac{1}{2}\right) = h\left(\frac{1}{2}\right) = 4\int_0^\infty \frac{dx}{e^x + 1} = 4 \lg 2,$$

in Übereinstimmung mit (23^{++}).

Das erste Integral ist daher

$$(28')\quad h\left(\frac{1}{2}-y\right) - h\left(\frac{1}{2}\right) = 2k(y) = 2\int_0^\infty \frac{(e^{yz} - e^{-yz})^2}{e^z - e^{-z}}\, dz.^{1})$$

In ähnlicher Weise wie für $g(0,x)$ erhält man für $k(y)$ eine Potenzreihe um den Punkt $y = 0$, für den $k(y)$ regulär und gleich 0 ist, mit Koeffizienten, die gleich der nach ungeraden Zahlen fortschreitenden Reihe $\sum_{n=1}^{\infty}(2n-1)^{-s}$ für ungerades s sind:

$$(26\,k)\qquad k(y) = 2\sum_{n=1}^{\infty}(2y)^{2n}\cdot\zeta(2n+1)\left(1 - 2^{-(2n+1)}\right).$$

Auch die Partialbruchzerlegung schreitet nach ungeraden Zahlen fort:

---

1) Es ist

$$k'(y) = 2\int_0^\infty z\,\frac{e^{2yz} - e^{-2yz}}{e^z - e^{-z}}\, dz^{2}.$$

Um Irrtümern vorzubeugen, mag darauf hingewiesen werden, daß für dies Integral in dem Werk von Laska, Sammlung von Formeln ..., Braunschweig 1888—1894, zwar auf S. 255 ein Wert angegeben zu sein scheint. Tatsächlich muß in der dortigen Formel (124) jedoch im Zähler des Integranden das $--$-Zeichen in ein $+$-Zeichen umgeändert werden, wie aus der dortigen Formel (121) folgt. Aus (121) folgt auch, daß in (125) auf der rechten Seite — vor $\log\cos x$ — der Faktor 1/4 wegzulassen ist.

$$(26\,k') \qquad k(y) = 8y^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{}{(2n+1)\left((2n+1)^2 - 4y^2\right)}$$

Beide Darstellungen (26k) und (26k') sind Spezialfälle für $N = 0$ und $N \to \infty$ der für numerische Rechnungen vorteilhaften Reihe:

$$(26\,k^*) \qquad \begin{cases} k(y) = 2(2y)^2 \sum_{n=0}^{N-1} \dfrac{1}{(2n+1)\left((2n+1)^2 - 4y^2\right)} \\ \qquad + \sum_{n=0}^{\infty} (2y)^{2n} \sum_{m=N}^{\infty} (2m+1)^{-(2n+3)} . \end{cases}$$

(26k') folgt aus (26k$^+$) durch $\lim N \to \infty$, (26k$^+$) aus (26k), indem ähnlich wie oben (beim Übergang von (26) auf (26')) in der Reihe für $\sum_{m=1}^{\infty} (2m-1)^{-(2n+1)}$ jedes der ersten N Glieder über n summiert wird. Daher bedarf es nur noch des Beweises der Richtigkeit von (26k). Dies ergibt sich aus (28'). Indem der Zähler des Integranden in eine Potenzreihe nach $(2yz)$ entwickelt wird, ist, da im vorliegenden Fall Vertauschung von Summation und Integration zulässig ist:

$$k(y) = 2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(2y)^{2m}}{(2m)!} \int_0^{\infty} \frac{z^{2m}}{e^z - e^{-z}}\, dz ,$$

durch Entwicklung des Nenners nach Potenzen von e^{-z} und Benutzung des Eulerschen Integrals:

$$= 2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} (2y)^{2m} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-(2m+1)},$$

wegen (24u)

$$= 2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} (2y)^{2m} \cdot \zeta(2m+1)(1 - 2^{-(2m+1)}).$$

Das ist die Behauptung (26k).

g) Fourierdarstellung für $g(r, x)$ für $r > 0$

Da $g(r, x)$ für $r = 0$ wie $1/x$ über alle Grenzen wächst, wenn $x \to 0$, ist es nicht integrierbar, also auch nicht in eine Fouriersche Reihe zu entwickeln, obgleich $g(0, x)$ eine

gerade periodische Funktion mit der Periode 1 ist. Daher sei bis zum Schluß dieses Abschnitts g: $r > 0$.

Unter dieser Bedingung ist $g(r, x)$ sogar eine stetige Funktion von x, also gewiß in eine Fourierreihe entwickelbar:

$$g(r,x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(r) \cos 2n\pi x . \tag{29}$$

Da $g(r, x)$ sogar eine analytische Funktion von x ist, sind auch die partiellen Ableitungen beliebig hoher Ordnung von g nach x durch gliedweise Differentiation zu erhalten. Da somit für jedes m die Summe $\sum_{n=1}^{\infty} n^{2m} \cdot a_n(r)$ konvergiert, ergibt sich die Güte der Konvergenz für $m = 0$ und damit die Güte der Konvergenz der Reihe für g selbst. Es ist:

$$\int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{r^2 + (n+x)^2}} = \int_{n/r}^{\frac{n+1}{r}} \frac{dy}{\sqrt{1+y^2}} .$$

Daher ist nach (21)

$$\begin{aligned} a_0(r) &= \int_0^1 g(r,x)\, dx \\ &= \lim_{N=\infty} (r^2 + x^2)^{-1/2} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{N} \left\{ \left(r^2 + (n-x)^2\right)^{-1/2} + \left(r^2 + (n+x)^2\right)^{-1/2} - \frac{2}{n} \right\} dx \\ &= \lim_{N=\infty} \left\{ \int_{-\frac{N}{r}}^{\frac{N+1}{r}} \frac{dy}{\sqrt{1+y^2}} - 2 \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n} \right\} \\ &= \lim_{N=\infty} \left\{ \int_{N/r}^{\frac{N+1}{r}} \frac{dy}{\sqrt{1+y^2}} + 2 \left[\int_0^{N/r} \frac{dy}{\sqrt{1+y^2}} - \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n} \right] \right\} . \end{aligned}$$

Da das erste Integral $< \frac{1}{N} \longrightarrow 0$, ist der $\lim_{N=\infty}$ zu berechnen von:

$$2\left(\operatorname{Ar\,Sin}\frac{N}{r}-\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{n}\right)+0\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$=2\left\{\lg\left(\frac{N}{r}+\sqrt{\left(\frac{N}{r}\right)^2+1}\right)-\sum_{1}^{N}\frac{1}{n}\right\}+0\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$=2\lg\frac{2}{r}+2\left(\lg N-\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{n}\right)$$

$$+2\lg\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{1+\left(\frac{2r}{N}\right)^2}\right)+0\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$=2\lg\frac{2}{r}-2C+0\left(\frac{1}{N}\right)+0\left(\frac{2}{N^2}\right)+0\left(\frac{1}{N}\right)$$

$$=2\cdot\lg\frac{2}{\gamma r}-0\left(\frac{1}{N}\right),$$

wo $C=\lg\gamma$ die Eulersche Konstante ist. Daher ist:

$$a_0(r)=2\cdot\lg\frac{2}{\gamma r}=2\cdot\lg\frac{2}{\gamma}-\lg r^2. \tag{29*}$$

Hieraus folgt, daß der Mittelwert von $g(r,x)$ in einem Periodizitätsintervall, dessen logarithmisches Wachstum für $r\longrightarrow 0$ schon aus (21) folgt, für $r\longrightarrow\infty$ proportional $-\lg r$ unter alle Grenzen fällt.

Diese Bemerkung scheint zur Beurteilung der Funktion g beachtenswert; bei Anwendung der Funktion g auf Berechnung der Greenschen Funktion G tritt sie jedoch nicht in Erscheinung; denn auf Grund von (20), (10′) und (29) ist:

$$\left.\begin{aligned}G(P,Q)&=\frac{1}{2a}\sum_{n=1}^{\infty}a_n(r)\left(\cos 2n\frac{\pi}{a}(q-p)-\cos 2n\frac{\pi}{a}(q+p)\right)\\&=\frac{1}{\frac{a}{2}}\sum_{n=1}^{\infty}a_n(r)\sin n\pi\frac{p}{\frac{a}{2}}\cdot\sin n\pi\frac{q}{\frac{a}{2}}.\end{aligned}\right\}\tag{29G}$$

Es ergibt sich die Funktion G also in einfachster Weise als eine Reihe, deren sämtliche Glieder Produkte aus je drei Faktoren sind, von denen jeder von nur einem der drei Veränderlichen r, p/a und q/a abhängt. Daher bedarf es noch der Berechnung von $a_n(r)$ für $m>0$. Ohne die Werte dieser Funktionen von r zu kennen, sieht man an dieser Darstellung bereits ohne weiteres, daß G für $q=0$ und $q=\frac{a}{2}$ ver-

schwindet — d. h.: daß die geforderten Grenzbedingungen (11b) $G(P, Q_{\mathfrak{x}}) = G(P, Q_{\mathfrak{z}}) = 0$ erfüllt sind — und daß G in p und q symmetrisch ist. Die Amplitude der Greenschen Funktion ist dabei umgekehrt proportional dem Abstand $a/2$ der beiden Ebenen.

Es ist für ganzzahliges $m > 0$ und n, falls $r > 0$:

$$\int_0^1 \frac{\cos 2m\pi x\,dx}{\sqrt{r^2 + (n+x)^2}} = \int_{n/r}^{\frac{n+1}{r}} \frac{\cos 2m\pi y r\,dy}{\sqrt{1+y^2}}$$

jedoch für $r = 0$, $n \neq 0$:

$$\int_0^1 \frac{\cos 2m\pi x\,dx}{n} = 0.$$

Daher ist auf Grund einer Rechnung ähnlich wie für $a_0(r)$

$$\text{(29 m)} \quad \begin{cases} a_m(r) = 2\int_0^1 g(r, x)\cos 2m\pi x\,dx \\ \quad = 2 \cdot \lim_{N=\infty} \int_{-\frac{N}{r}}^{\frac{N+1}{r}} \frac{\cos 2m\pi y r}{\sqrt{1+y^2}}\,dy \\ \quad = 4 \cdot \int_0^{\infty} \frac{\cos 2m\pi y r}{\sqrt{1+y^2}}\,dy \\ \quad = 2\pi i H_0^{(1)}(2\pi i m r), \end{cases}$$

gleich einem (reellen!) Wert der Hankelschen Funktion erster Art nullter Ordnung imaginären Arguments. Die Werte für $\frac{\pi i}{2} H(ix)$ sind tabuliert.[1]) Auf Grund einer bekannten asymptotischen Darstellung dieser Hankelschen Funktionen ergibt sich:

$$\text{(29a)} \quad a_m(r) \sim 4\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-2\pi m r}}{\sqrt{2\pi m r}} = \frac{2e^{-2\pi m r}}{\sqrt{mr}}.$$

Hieraus ersieht man wiederum die Güte der Konvergenz der Reihen (29) und (29G). Für genügend große r kann man

1) Z. B. für $0{,}1 \leqq x \leqq 12$: E. Jahnke und F. Emde, Funkti onetafeln mit Formeln und Kurven. Leipzig 1913. S. 135—136; S. 134, Fig. 36; S. 101.

sich daher auf das erste trigonometrische Glied der Reihe beschränken:

$$(29') \qquad g(r,x) \sim -\lg r^2 + 2\lg\frac{2}{\gamma} + \frac{2}{\sqrt{r}} e^{-2\pi r}\cdot\cos 2\pi x;$$

$$(29'') \qquad G(P,Q) \sim \frac{1}{\frac{a}{2}}\frac{2}{\sqrt{r}}\, e^{-2\pi r} \sin\frac{p}{\frac{a}{2}}\pi\cdot\sin\frac{q}{\frac{a}{2}}\pi.$$

§ 6. Numerische Berechnung

Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen ist die Berechnung der Greenschen Funktion auf die Kenntnis der einen Funktion zweier Variablen $g(r, x)$ zurückgeführt worden. Wenn es auch nicht Zweck dieser Arbeit sein kann, diese Funktion für alle (r, x)-Wertepaare, in denen sie jemals Interesse haben könnte, mitzuteilen — so sollen doch ihre im vorigen Paragraphen bewiesenen Eigenschaften soweit durch Zahlenwerte erläutert werden, daß man daraus sich ein Bild von dem Verlauf der Funktionen machen kann. Weil für große r die asymptotische Darstellung des vorigen Paragraphen eingehende numerische Rechnungen überflüssig machen dürfte und auch für kleine $r > 0$ die zur Berechnung angegebenen Reihen gut konvergieren, ist eine numerische Berechnung für den wichtigsten Fall $r = 0$ an mehr als hundert Punkten des Periodizitätsintervalls $0 < x \leqq 1$ durchgeführt worden, in jedem dieser Punkte so genau, daß der begangene Fehler höchstens $\pm 10^{-6}$ beträgt.

Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen sind allgemein genug, um numerische Berechnungen auch für andere Werte von x bzw. r zu ermöglichen. Um diese noch zu erleichtern, werden im folgenden einige Hilfsgrößen mitgeteilt, die im Laufe der Rechnungen benutzt sind und für verwandte Rechnungen nützlich sein können.

$g(0, x)$ wurde nicht selbst berechnet, sondern die Funktion $k(y)$, die auf Grund der Gleichungen (28') und (23**) bestimmt ist:

$$(30) \qquad k(y) = \frac{1}{2}\, g\left(0, \frac{1}{2} - y\right) - 2\lg 2.$$

Die additive Konstante $2\cdot\lg 2 = 1{,}386\,294\,36 \pm 10^{-8}$ ist dabei für die Anwendung von g zur Berechnung der Greenschen Funktion belanglos, da sie sich nach (20) bei der hierzu

erforderlichen Subtraktion forthebt. Der Faktor 1/2 erzeugt auch keine Mehrarbeit, da sowieso eine Division durch a erforderlich ist. Mit Rücksicht auf andere Verwendungszwecke scheint es zweckmäßiger, die durch ein einfaches Integral definierte Funktion k zu berechnen; lediglich um einen Über-

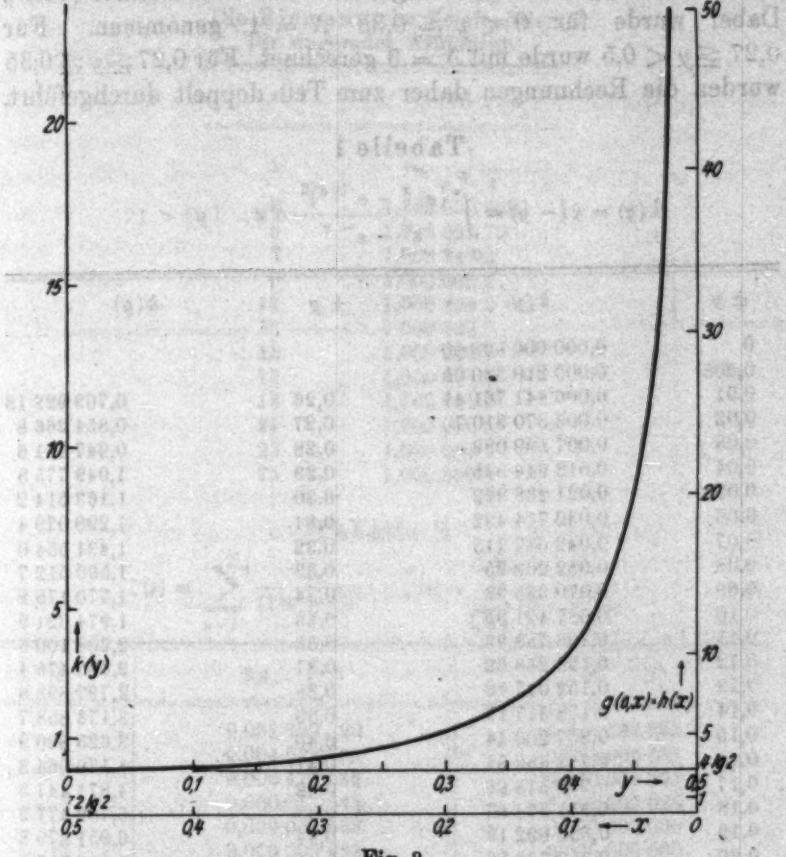


Fig. 3

blick über den Gesamtverlauf von g zu erhalten, müssen diese Konstanten berücksichtigt werden. Tab. 1 zeigt die Funktion $k(y)$ für $y = 0,\ \pm 0{,}005,\ \pm 0{,}01$ und ganzzahlige Vielfache hiervon bis $\pm 0{,}49$. Es ist ja $k(y) = k(-y)$.

Für $y \longrightarrow 0{,}5$ wurde aus (26k*) für $N = 3$ berechnet:

$$\lim\left(k(y) - \frac{8y^3}{1-(2y)^3}\right) = 0{,}113\,705\,6\,, \tag{31}$$

also wegen $\frac{1}{1-2y} - \frac{8y^3}{1-4y^2} \to \frac{3}{2}$:

$$\lim_{y=1/2}\left[k(y) - \frac{1}{1-2y}\right] = -2\lg 2. \tag{32}$$

Fig. 3 stellt den Verlauf von $k(y)$ für $0 \leqq y < \frac{1}{2}$ dar. Die Berechnung von $k(y)$ erfolgte mit Hilfe der Formel (26k*). Dabei wurde für $0 < y \leqq 0{,}35$ $N = 1$ genommen. Für $0{,}27 \leqq y < 0{,}5$ wurde mit $N = 3$ gerechnet. Für $0{,}27 \leqq y \leqq 0{,}35$ wurden die Rechnungen daher zum Teil doppelt durchgeführt.

Tabelle 1

$$k(y) = k(-y) = \int_0^\infty \frac{(e^{yx} - e^{-yx})^2}{e^x - e^{-x}}\,dx, \quad |y| < 1.$$

$\pm y$	$k(y)$	$\pm y$	$k(y)$
0	0,000 000 000 00		
0,005	0,000 210 380 05		
0,01	0,000 841 761 41	0,26	0,769 922 13
0,02	0,003 370 910 7	0,27	0,854 266 8
0,03	0,007 599 089	0,28	0,947 161 6
0,04	0,013 944 945	0,29	1,049 775 8
0,05	0,021 238 922	0,30	1,163 514 2
0,06	0,030 714 492	0,31	1,290 079 4
0,07	0,042 017 715	0,32	1,431 554 0
0,08	0,052 203 25	0,33	1,590 512 7
0,09	0,070 335 98	0,34	1,770 175 2
0,10	0,087 491 85	0,35	1,974 621 9
0,11	0,106 758 93	0,36	2,208 100 6
0,12	0,128 238 62	0,37	2,480 475 4
0,13	0,152 047 12	0,38	2,797 898 9
0,14	0,178 317 17	0,39	3,173 858 7
0,15	0,207 200 14	0,40	3,625 830 9
0,16	0,239 889 81	0,41	4,179 064 8
0,17	0,278 518 66	0,42	4,871 441 5
0,18	0,311 374 67	0,43	5,762 477 9
0,19	0,352 692 19	0,44	6,951 379 8
0,20	0,397 763 86	0,45	8,616 717 3
0,21	0,446 925 06	0,46	11,115 631 6
0,22	0,500 561 71	0,47	15,281 453 8
0,23	0,559 119 27	0,48	23,614 186 6
0,24	0,623 114 05	0,49	48,613 826
0,25	0,693 147 18	$\to$ 0,50	$\frac{1}{1-2y} - 1{,}386\,294\,4$

Aus Tab. 1 folgt die Güte der Näherungsformel (32). Für $y = 0{,}47$ beträgt der Fehler bei Anwendung der Näherungsformel nur eine Einheit der dritten Stelle hinter dem Komma.

In beiden Fällen wurden Werte der Riemannschen Zetafunktion ungeraden Arguments gebraucht. Da die vermutlich vorhandenen ausführlichen Berechnungen nicht leicht zugänglich zu sein scheinen[1]), sind die hierfür gefundenen Werte in Tab. 2 zusammengestellt worden.

Tabelle 2

Die Riemannsche Zetafunktion für ungerades Argument.

s	$\zeta(s)$
1	$\sim \frac{1}{s-1}$
3	1,202 056 903
5	1,036 927 75
7	1,008 349 3
9	1,002 008 4
11	1,000 494 2
13	1,000 122 7
15	1,000 030 6
17	1,000 007 6
19	1,000 001 9
21	1,000 000 5
23	1,000 000 1
25	1,000 000 0

Tabelle 3

$$\overline{\zeta}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^s}; \quad \overline{\overline{\zeta}}(s) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^s}.$$

s	3a: $\overline{\zeta}(s)$	3b: $\overline{\overline{\zeta}}(s)$
3	0,051 799 790	0,006 762 753
5	0,004 523 753	0,000 088 531
7	0,000 471 549	0,000 001 501
9	0,000 051 345	0,000 000 028
11	0,000 005 666	0,000 000 000
13	0,000 000 628	0,000 000 000
15	0,000 000 070	0,000 000 000
17	0,000 000 008	0,000 000 000
19	0,000 000 001	0,000 000 000
21	0,000 000 000	0,000 000 000

Aus den Werten von $\zeta(s)$ wurden die Werte der Reihen

$$\sum_{n=N}^{\infty} (2n+1)^{-s}$$

1) Vgl. Laska, a. a. O. S. 100.

für die beiden vorkommenden Werte $N = 1$ und 3 berechnet (Tab. 3a und b). Daß bei gleichen N diese Koeffizienten dieselben bleiben, erleichtert die Rechnung sehr.

Tabelle 4

Rechenschema für $y = 0{,}05$ mit $N = 1$:

(Nach Tab. 3a Rechnungsbetrag)		Restabschätzung	Fehler höchstens:
$n = 0$:	$\overline{\zeta}(3) = 0{,}051\,799\,790$		$10^{-9} \cdot 0{,}5$
$n = 1$:	$(2y)^2 \overline{\zeta}(5) = 0{,}000\,045\,238$		$10^{-9} \cdot 0{,}5$
$n = 2$:	$(2y)^4 \overline{\zeta}(7) = 0{,}000\,000\,047$		$10^{-9} \cdot 0{,}5$
$n \geqq 3$:		$\overline{\zeta}(9) \cdot \frac{10^{-6}}{0{,}99}$	
		$< 60 \cdot 10^{-13}$	$< 10^{-9} \cdot 0{,}1$
$\frac{1}{(1 \cdot 1^2 - (2y)^2)} = \frac{1}{0{,}99}$	$= 1{,}010\,101\,010$		$10^{-9} \cdot 0{,}5$
	$1{,}061\,946\,085$		$10^{-9} \cdot 2{,}1$
mal $2(2y)^2 = 0{,}02$	$= 0{,}021\,238\,921\,70$	$\pm 4{,}2 \cdot 10^{-11}$	
	$= 0{,}021\,238\,921\,7$		

(Vgl. Tab. 1; dort wurde die letzte Stelle noch aufgerundet.)

Tab. 4 zeigt ein Rechenschema für $N = 1$, $y = 0{,}05$. Um Zeit zu sparen, wurde die Fehlerabschätzung möglichst schematisch gemacht, so daß zunächst bei jeder abgebrochenen Zahl als Fehlermajorante die Hälfte der letzten Stelle gesetzt wurde. Erst wenn die Summe der Fehlermajoranten unter Berücksichtigung der vorzunehmenden Abrundung zu groß wurde, wurde versucht, ob sich einige Fehlerabschätzungen verbessern ließen.

Die Rechnungen wurden mit Rechenmaschine durchgeführt. Das obige Beispiel der Tab. 4 ist so gewählt, daß es im Kopf nachgerechnet werden kann. Zu den Vorbereitungen gehörte Berechnung der geraden Potenzen bis zur achten von den geraden Zahlen unter hundert, ferner der ersten Stellen der zehnten Potenzen.

§ 7. Das Potentialgefälle an der Ebene

a) Die Komponente der Feldstärke

Zur Verdeutlichung der Ergebnisse sollen einige Formeln für Werte des Potentialgradienten angegeben werden:

Durch Differentiation ergeben sich aus (15b) die Kraftkomponenten

$R(P, Q) = \varepsilon \cdot \frac{\partial G}{\partial (a r)}$ in radialer Richtung (parallel zur Grenzebene)

und

$N(P, Q) = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial q} + \frac{2}{a} \cdot (U - V)$ in vertikaler Richtung (senkrecht zur Grenzebene).

Beide Komponenten liegen in der Ebene, die durch P und Q geht und auf $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ senkrecht steht. Die Kraftkomponenten außerhalb dieser Ebene verschwinden aus Symmetriegründen. Es ist danach

$$(41) \quad \begin{cases} R(P, Q) = \frac{\varepsilon}{a^2} \left(g_1(r, x) - g_1(r, y)\right), \\ N(P, Q) = \frac{\varepsilon}{a^2} \left(g_2(r, x) - g_2(r, y)\right) + \frac{2}{a}(U - V), \end{cases}$$

wo der Index 1 bzw. 2 die partielle Ableitung nach der ersten bzw. zweiten Variablen bedeutet. Dabei ist

$$(42) \quad \begin{cases} g_1(r, x) = g_1(r, -x), \\ g_2(r, x) = -g_2(r, -x). \end{cases}$$

Für $q = 0$ (Ebene $\mathfrak{E}$) ist $x = -y$. Dort ist nach (41) und (42) $R(P, Q) = 0$, wie übrigens aus der Konstanz von $Q(P, Q_{\mathfrak{E}})$ ohne weiteres folgt. Von besonderem Interesse ist der Potentialanstieg N an der Grenzebene (beim Verlassen der Elektroden):

$$(41') \quad N(P, Q_{\mathfrak{E}}) = \frac{2\varepsilon}{a^2} g_2(r, x) + \frac{2}{a}(U - V).$$

Es ist nach (21)

$$(41^+) \quad g_1(r, x) = -r \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-3/2}$$

$$= -r \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-3/2} - |n|^{-3} \right\} - r \cdot 2\zeta(3)$$

$$(41^{++}) \quad = -r\left(\bar{g}(r, x) + 2\zeta(3)\right).$$

Dabei sei:

$$(43a) \quad \bar{g}(r, x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-3/2} - |n|^{-3} \right\}$$

$$(43b) \quad \begin{cases} = (r^2 + x^2)^{-3/2} + \sum_{n=1}^{\infty} \Big\{ \left(r^2 + (n - x)^2\right)^{-3/2} \\ \qquad + \left(r^2 + (n + x)^2\right)^{-3/2} - \frac{2}{n} \Big\}. \end{cases}$$

Dabei streben die Glieder der Reihe (41′) $\sim n^{-3}$,
die Glieder der Reihe (43a) $\sim n^{-4}$,
die Glieder der Reihe (43b) $\sim n^{-5}$ gegen Null.

(41^{++}) ist daher eine schon ohne weitere Kunstgriffe gut konvergente Darstellung von g_1. Aus ihr folgt nach (41):

$$R(P,Q) = -\frac{r}{a^2}\left(g(r,x) - g(r,y)\right). \tag{41″}$$

Andererseits ist:

$$\left\{\begin{aligned} -g_2(r,x) = \frac{x}{(r^2+x^2)^{3/2}} - \sum_{n=1}^{\infty}\Big\{&(n-x)\left(r^2+(n-x)^2\right)^{-3/2} \\ &-(n+x)\left(r^2+(n+x)^2\right)^{-3/2}\Big\}. \end{aligned}\right. \tag{44}$$

Von besonderem Interesse ist diese Funktion für $r=0$:

$$\left\{\begin{aligned} -g_2(0,x) &= \frac{1}{x^2} - \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{(n-x)^2} - \frac{1}{(n+x^2)}\right) \\ &= \frac{1}{x^2} - 2x\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{(n^2-x^2)^2}. \end{aligned}\right. \tag{44′}$$

Hieraus ergibt sich nach (41) der Wert von $N(P,Q)$.

b) Besonders übersichtliche *asymptotische Formeln für große r* ergeben sich aus (29″):

$$N(P,Q) = \frac{2}{a}(U-V) + \frac{s}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}\frac{2\pi}{\sqrt{r}}\cdot e^{-2\pi r}\cos\pi\frac{q}{\frac{a}{2}}\sin\pi\frac{p}{\frac{a}{2}}; \tag{45N}$$

$$R(P,Q) = -\frac{s}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}\frac{1}{\sqrt{r}}\left(2\pi+\frac{1}{2r}\right)e^{-2\pi r}\sin\pi\frac{q}{\frac{a}{2}}\cdot\sin\pi\frac{p}{\frac{a}{2}} \tag{45R}$$

bei beiden Formeln bis auf einen Fehler von der Größenordnung $\frac{e^{-4\pi r}}{\sqrt{r}}$. Von dem bekannten, durch die Ladung der beiden Ebenen auf die Potentiale U bzw. V erzeugten homogenen Kraftfelde möge dabei für die folgenden Überlegungen abgesehen werden. Wenn r so groß ist, daß man $1/r$ gegenüber 4π vernachlässigen kann, ist nach (45N, R) der Betrag der im Punkte Q auf eine Ladung 1 ausgeübten Kraft gleich

$$\frac{s}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}\cdot\frac{2\pi}{\sqrt{r}}\cdot e^{-2\pi r}\sin\pi\frac{p}{\frac{a}{2}}. \tag{45B}$$

Die Richtung dieser Kraft ist gegenüber der Senkrechten zur Ebene $\mathfrak{E}$ um den Winkel $\pi \frac{q}{\frac{a}{2}}$ geneigt. Dabei hängt bei dieser Näherung der *Betrag* der Kraft nicht mehr von dem Abstand q des Aufpunktes von der Ebene ab. Die Kraftrichtung hängt dagegen nur von diesem Abstand ab und zwar ist der Winkel dem Abstande proportional. Es wirkt dann also weniger die Einzelkraft der Ladung P als vielmehr die Gesamtheit der Bildkräfte, die durch die leitenden Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ eine Richtkraft auf das Feld ausüben.

Die Größe der Kraft hängt dagegen vom Abstand p des Elektrons von der Ebene ab. Sie hat ihren größten Wert, wenn die Ladung in der Mitte zwischen beiden Ebenen liegt und ist gleich 0, wenn die Ladung auf einer Ebene liegt. Dabei ist der Abfall des Betrages von dem Maximum zu dem Werte 0 proportional dem Sinus des relativen Abstandes $\frac{p}{\frac{a}{2}}$.

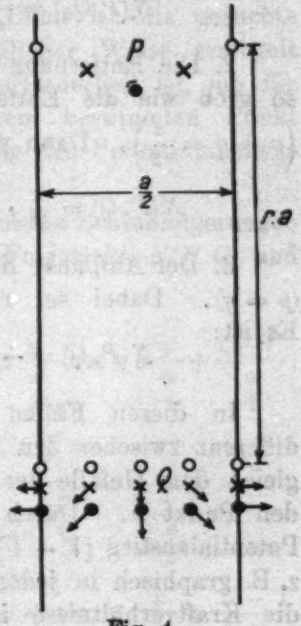


Fig. 4

Für $p = q = \frac{a}{4}$ ist danach die Kraftrichtung dieselbe, wie wenn die beiden Ebenen nicht da wären, nämlich in Richtung der Verbindungsgeraden $P\bar{Q}$. Auf dem Betrag der Kraft macht sich dagegen der Einfluß der Ebenen sehr stark bemerkbar. Während die Kraft bei fehlenden Ebenen nach dem Coulombschen Gesetz gleich $\frac{e}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{(2r)^2}$ wäre, ist sie unter dem Einfluß der Wände nur

$$\frac{e}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{r}} \cdot e^{-2\pi r} + 0\left(r^{-3/2} e^{-2\pi r}\right),$$

also um den Faktor $8\pi r^{3/2} e^{-2\pi r} \to 0$ kleiner, obwohl für den

als Beispiel gewählten Sonderfall $p = \frac{a}{4}$ der Einfluß der Wände auf die Größe der Kraft noch verhältnismäßig am geringsten ist. Die Veränderung der Größe und Richtung des Vektors der Feldstärke ist aus der schematischen Fig. 4 zu entnehmen.

c) Besonderes Interesse haben die drei Fälle:

1. Der Aufpunkt liegt auf einer der Grenzebenen, z. B. auf $\mathfrak{E}$ ($q = 0$). Hierfür gilt nach (41')

$$N(P, Q_{\mathfrak{E}}) = \frac{2\varepsilon}{a^2} g_2(r, x) + \frac{2}{a}(U - V).$$

2. Die Entfernung des Aufpunktes von der Ebene $\mathfrak{E}$ ist so groß wie die Entfernung der Ladung von der Ebene $\mathfrak{F}$ $\left(p + q = \frac{a}{2}\right)$. Dann verschwindet $g_2(r, y)$; es ist

$$N(P, Q) = \frac{\varepsilon}{a^2} \cdot g_2\left(r, \frac{1}{2} - \frac{2p}{a}\right) + \frac{2}{a}(U - V).$$

3. Der Aufpunkt liegt in gleicher „Höhe" mit der Ladung ($p = q$). Dabei sei $r \neq 0$. Dann verschwindet $g_2(r, x)$. Es ist:

$$N(P, Q) = -\frac{\varepsilon}{a^2} g_2\left(r, \frac{2p}{a}\right) + \frac{2}{a}(U - V).$$

In diesen Fällen ist, von der konstanten Potentialdifferenz zwischen den Ebenen abgesehen, das Potentialgefälle gleich dem Gefälle der einen Kurve $g(r, x)$ in dem betreffenden Punkt x. Durch Vergleich dieses Gefälles mit dem Potentialanstieg $(V - U) : a$ kann man sich in einfacher Weise z. B. graphisch in jedem einzelnen Fall eine Übersicht über die Kraftverhältnisse in dem Raum zwischen den beiden Elektroden, insbesondere aber an den Elektroden selbst, verschaffen. Beispielsweise sei $V > U$. Die Raumladung, die man in einem Punkt konzentriert annehmen möge, betrage $-N\varepsilon$. In einer Kurventafel sei der Verlauf von $g(r, x)$ als Funktion von r für eine Werteschar $r \geqq 0$ aufgetragen. Man vergleiche das Gefälle von g für das interessierende r, an der durch die Lage der Raumladung bestimmten Stelle, im Fall 1 z. B. $x = \frac{p}{a}$ mit dem Gefälle $b = \frac{a(V - U)}{N\varepsilon}$. Daraus entnimmt man z. B., ob an der Elektrode im ganzen Potentialanstieg oder -gefälle vorhanden ist. Um das r_0 zu bestimmen, das

zwischen beiden Bereichen die Grenze bildet (so daß für $0 \leqq r < r_0$ Potentialgefälle, für $r > r_0$ Potentialanstieg), ziehe man zu einer Geraden mit Gefälle b Parallelen durch die Kurven mit verschiedenem r, die diese für die Abszisse x schneiden. Diejenige Kurve, an der die Gerade mit Gefälle b im Punkte x Tangente ist, hat das gesuchte r_0. Um festzustellen, wie weit man mit der Ladung N von der Elektrode $\mathfrak{E}$ fortgehen muß, damit (selbst für $r = 0$) längs der ganzen Ebene $\mathfrak{E}$ Potentialanstieg ist, ziehe man an die Kurve für $r = 0$ — d. h. an $g(0, x)$ — die Tangente mit Gefälle b. Sei x_0 die Aszisse des Berührungspunktes. Dann ist die gesuchte Minimalentfernung $p_0 = a x_0$. In ähnlicher Weise ermittelt man die Größe der Raumladung, die erforderlich ist, um für bestimmte Lage (gegebenes p) an einem bestimmten Punkt der Ebene $\mathfrak{E}$ (gegebenes r) der Wirkung des Potentialanstiegs das Gleichgewicht zu halten.

Aus (29G) ergeben sich einige einfache Schlußfolgerungen über die beiden Komponenten der Feldstärke $N(P, Q)$ und $R(P, Q)$. Beispielsweise ist:

$$(46)\quad N(P,Q) = \frac{\varepsilon\pi}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot a_n(r) \sin n\pi \frac{p}{\frac{a}{2}} \cdot \cos n\pi \frac{q}{\frac{a}{2}} + \frac{U-V}{\frac{a}{2}},$$

insbesondere ist:

$$(46\,\mathrm{E})\quad \begin{cases} N(P, Q_{\mathfrak{E}}) = \dfrac{\varepsilon\pi}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} n a_n(r) \sin n\pi \frac{p}{\frac{a}{2}} + \frac{U-V}{\frac{a}{2}} \cdot \\ \quad = \dfrac{2\pi^2\varepsilon}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} i n H_0^{(1)}(2\pi i n r) \sin n\pi \frac{p}{\frac{a}{2}} + \frac{U-V}{\frac{a}{2}} \cdot \end{cases}$$

Für $r > 0{,}12$ ergibt sich der Verlauf von $iH(2\pi i r)$ aus der Funktiontafel von Jahnke und Emde.[1]) Für genügend große p reichen dabei die ersten Glieder der Reihe vollkommen aus. Bereits das erste Glied gibt einen guten Anhalt über den Verlauf der Funktion. Beispielsweise fallen für $p = \frac{a}{4}$ alle Glieder mit geradem n weg, die verbleiben-

1) Vgl. Anmerkung 1, S. 739.

den Glieder haben abwechselndes Vorzeichen und sind gleich

$$\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m i(2m+1)\,H_0^{(1)}\left(2\pi i(2m+1)r\right);$$

das dreifache der Hankelschen Funktion für dreifaches Argument (zweites Glied dieser Reihe) bleibt mit wachsendem r sehr schnell weit zurück hinter dem ersten Glied. Sogar für kleine Werte wie $r = 0{,}12$ ist das erste Glied etwa $= 0{,}6$; das nächste Glied nur noch etwa $3 \cdot (-0{,}083) = -0{,}25$. Anders dagegen für kleine p. Die ersten Glieder der Reihe haben dann die Gestalt

$$\frac{\pi p}{\frac{a}{2}} \sum_{n=1\ldots} i n^2 H_0^{(1)}(2\pi i n r).$$

Für $r = 0{,}12$ ist hier das erste Glied wieder etwa $= 0{,}6$ das zweite Glied größer als $4 \cdot 0{,}2 = +0{,}8$. Für kleine p ist daher (weil der Sinus nahezu proportional seinem Argument wächst) durchaus nötig, weitere Glieder der Reihe zu berücksichtigen; erst für weit größere r kann man sich auch hier auf das erste Glied beschränken.

Hieraus folgt, daß für große r nur das erste Glied berücksichtigt zu werden braucht, so daß für große r die Kraftkomponente $N(P, Q_{\mathfrak{E}})$ gleich einer Funktion des Abstandes p von der Ebene allein $\left(\sin \pi \frac{p}{\frac{a}{2}}\right)$ mal einer Funktion des normalen Abstandes r von P nach Q allein, $i H_0^{(1)}(2\pi i r)$, ist. Für sehr große r bedarf es nach (29″) dabei keiner Tafel dieser Funktion, da sie sich durch die Funktion $\frac{e^{-2\pi r}}{\sqrt{r}}$ asymptotisch darstellen läßt. Auch für kleinere Werte von r, bei denen noch das erste Glied der Reihe ausreicht und für die man auf Tafeln für die reelle Funktion $i H_0^{(1)}(ix)$ zurückgreifen muß, ist jedoch der Einfluß des Abstandes p noch immer durch den einfachen Faktor $\sin \pi \frac{p}{\frac{a}{2}}$ zu ersetzen. Die obigen Überlegungen zeigen jedoch, daß für noch kleinere r dies nicht mehr gilt. Der trigonometrische Faktor des zweiten Gliedes steigt schwächer mit p an als der des ersten

Gliedes; daher kann man für gewisse Werte von r und mittlere Werte von p $\left(\sim \frac{a}{4}\right)$ sich noch vorteilhaft des ersten Gliedes bedienen; man weiß, daß das zweite Glied von nur geringem Einfluß ist, während das dritte Glied, soweit dessen Einfluß überhaupt in Betracht kommt, den Betrag der Kraft N verringern würde $\left(\text{für } \frac{a}{6} < p < \frac{a}{3}\right)$, für kleine p dagegen ist die wirklich ausgeübte Kraft größer — womöglich ein Vielfaches — der durch das erste Glied angezeigten Kraft. Bei festen mittleren p ist daher der Anstieg der Kraft N mit abnehmendem r *schwächer* als der Anstieg der Hankelschen Funktion bei abnehmendem Argument $2\pi i r$. Bei kleinem p dagegen ist der Anstieg der Kraft bei abnehmendem r *stärker* als der Anstieg der Hankelschen Funktion bei abnehmendem Argument $2\pi i r$. Man kann daher den Kraftanstieg für festes p als Funktion von r nicht mehr durch eine von p unabhängige Funktion wie $i H_0^{(1)}(2\pi i r)$ darstellen, sondern bedarf einer Schar von Funktionen, von denen jede außer von r noch von dem Parameter $p : \frac{a}{2}$ abhängt, und von denen die Kurven für kleines p zunächst oberhalb der Hankelschen Funktion, die für großes p unterhalb der Hankelschen Funktion verlaufen Für noch kleineres r verlaufen auch die Funktionen für kleines $p (> 0)$ schließlich unterhalb der Hankelschen Funktion, bis schließlich für $r \to 0$ der Faktor des ersten Gliedes der Reihe, die Hankelsche Funktion $i H(2\pi i r)$, sowie weniger stark die Faktoren aller späteren Glieder über alle Grenzen wachsen, während für $p \neq 0$ der Wert der Funktion N durchaus endlich bleibt, nämlich proportional dem Gefälle der Funktion $h(2p : a)$ (Fig. 3), die nur für $p = 0$ über alle Grenzen wächst. An dem Verlauf von $h(x) = g(0, x)$ sieht man den Erfolg dieses Grenzüberganges: während $g(r, x)$ für große r sich mit abnehmender Amplitude (von der additiven Konstanten abgesehen) der Kosinuskurve immer mehr nähert, deren Minimum im Punkt $x = \frac{1}{2}$ denselben Krümmungsradius wie das Maximum im Punkt $x = 0$ hat, steigt das Maximum im Nullpunkt mit abnehmendem r immer an, der Krümmungsradius in $x = \frac{1}{2}$ wird größer, der Wendepunkt, der für $r \to \infty$ bei $x = \frac{1}{4}$ liegt, rückt immer mehr nach dem Nullpunkt. Schließlich, für $r = 0$

ist gar kein endlicher Wendepunkt mehr vorhanden. Dementsprechend ist für $r = 0$ die auf der Elektrode ausgeübte Kraft eine monoton fallende Funktion der Entfernung p des Elektrons. Für größere r dagegen gibt es ein $\bar{p}(r)$, nämlich dasjenige, für das $g\left(r, \frac{p}{\frac{a}{2}}\right)$ einen Wendepunkt hat, mit folgender Eigenschaft: wenn das Elektron in der Ebene selbst bzw. in unmittelbarer Nähe ($p = 0$), hat die von ihm ausgeübte Kraft aus Symmetriegründen bzw. auf Grund von (46E) gar keine Komponente normal zu $\mathfrak{E}$. Diese Normalkomponente N wächst dann mit wachsendem p, bis sie für $p = \bar{p}$ ihren größten Wert erreicht, von dem ab sie wieder monoton fällt bis zum Wert 0, wenn p gleich $a/2$, d. h. wenn P auf $\mathfrak{F}$ liegt.

Insbesondere ist für $r \to \infty$ $\bar{p} \to \frac{a}{4}$.

d) Das asymptotische Verhalten der durch das eine Elektron in P hervorgerufenen Gesamtkraft $\sqrt{R^2 + N^2}$ wurde als Funktion der Entfernung von diesem Elektron für $r \to \infty$ bereits zu Beginn dieses Paragraphen untersucht. Von Interesse ist daher noch, einiges über das Verhalten der Kraft als Funktion für kleine r, insbesondere für $r = 0$ (wo $R = 0$) anzugeben. Insbesondere soll das Verhalten von $N(P, Q_{\mathfrak{E}})$ als Funktion der Entfernung p vom Elektron P zum Aufpunkt Q in der Ebene $\mathfrak{E}$ untersucht werden.

Für $q = 0$ und $p \to 0$ ist nach (26) und (41'):

$$N \sim \frac{2\varepsilon}{a^2}\left(\frac{a}{p}\right)^2 = 2 \cdot \frac{\varepsilon}{p^2}. \tag{47}$$

Da das Elektron und sein Spiegelbild in gleicher Weise wirken, während für kleine p die Entfernung der anderen, iterierten Spiegelbilder so groß ist, daß ihr Einfluß zurücktritt, wirkt das Doppelte der Coulombschen Kraft, d. h. das Doppelte der Kraft, die da wäre, wenn die Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ nicht vorhanden wären. In diesem Fall verschwindet also der Einfluß der Ebene $\mathfrak{F}$. Wenn die Ebene nicht da wäre, würde dieses Gesetz (der Verdoppelung der Coulombschen Kraft im Falle von $r = 0$, sofern der Aufpunkt zwischen Elektron und Wand liegt) für beliebig große p gelten. Infolge

des Vorhandenseins der zweiten Spiegelebene nimmt jedoch der Einfluß der Kraft auf die Ebene stärker als proportional $1/p^2$ ab, nämlich so stark, daß sie für $p = \frac{a}{2}$ bereits verschwindet.

Der Anstieg der Kraft auf die Ebene, wenn das Elektron sich von der Ebene $\mathfrak{E}$ der Ebene $\mathfrak{F}$ nähert, wenn also x von $\frac{1}{2}$ auf 0 fällt, läßt sich am besten an der Reihenentwicklung nach $z = \frac{1}{2} - x$, d. h. am Verlauf der Funktion $k(z)$ ersehen. Nach (26k) ist für $z \to 0$:

$$\begin{aligned} N(P, Q_{\mathfrak{E}}) &= \frac{2\varepsilon}{a^2} \cdot 2k'(z) \\ &= \frac{4\varepsilon}{a^2} \cdot 8z \cdot \zeta(3) \cdot \left(1 - \frac{1}{8}\right) \\ &= \frac{4\varepsilon}{a^2} \cdot 7\zeta(3) \cdot z. \end{aligned}$$

Nach (10‴) ist für $q = 0$:

$$x = -p : a; \qquad z = \frac{1}{2} - x = \frac{\frac{a}{2} - p}{a} = \frac{o}{a},$$

wo o nach Fig. 1 der Abstand $\overline{PF}$.

Daher ist in erster Näherung:

$$(48) \quad \begin{cases} N(P_{\to \mathfrak{E}}, Q_{\mathfrak{E}}) = \varepsilon \cdot \dfrac{o}{\left(\frac{a}{2}\right)^3} \cdot \dfrac{7}{2}\zeta(3) \\ \qquad\qquad = 4{,}2\, \dfrac{\varepsilon o}{\left(\frac{a}{2}\right)^3}. \end{cases}$$

Die Kraft auf die Ebene $\mathfrak{E}$ ist also proportional dem Abstand der Ladung von der anderen Ebene $\mathfrak{F}$, falls dieser Abstand klein ist, und umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstandes der beiden Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ voneinander.

§ 8. Vergleich mit Berechnungen der Potentiale von Punktgittern

In § 4 ist die eingangs gestellte Aufgabe der Berechnung einer Greenschen Funktion auf eine bekannte Fragestellung, die Berechnung des Potentials einer Punktreihe, zurückgeführt worden. Die verschiedenen für die Greensche Funktion im Laufe der Arbeit (§ 5) erhaltenen Darstellungen sind dabei

bis auf die Fouriersche Reihe (29), die zum Beweis der Darstellungen beschrittenen Wege, wie es scheint, sämtlich, verschieden von den bei Berechnung des Potentials einer Punktreihe bisher benutzten. Trotzdem erscheint es zur Ermöglichung der Verwendbarkeit der Ergebnisse des vorliegenden Abschnittes auch für die Berechnung der Potentiale von Punktreihen nützlich, auf gewisse Berührungspunkte der vorliegenden Arbeit mit früheren Arbeiten über das Potential von Punktgittern hinzuweisen.

Da ist an erster Stelle wohl die bekannte Arbeit von Hrn. Madelung[1]) zu nennen. Er kommt, wenn auch auf ganz anderem Wege, zu einer Fourierdarstellung mit Hankelschen Funktionen als Koeffizienten. Nur das erste, nichtperiodische Glied dieser Reihe ist dabei wesentlich anders als bei uns. Aus Konvergenzgründen erschien es jedoch angezeigt, auf die dort entwickelten Formeln nicht direkt zurückzugreifen, sondern auf einem Wege abzuleiten, der den „Schönheitsfehler", über divergente Reihen zu führen, nicht aufweist. Da auch in neueren Arbeiten zur Berechnung des elektrostatischen Feldes einer Röhre mit periodisch verteilten Ringen[2]) immer wieder unterwegs divergente Reihen auftreten, scheint es angezeigt, an diesem Beispiel zu zeigen, daß es durchaus möglich ist, auf konvergentem Wege derartige Fragen zu behandeln. Aber noch ein Grund liegt vor, im vorliegenden Fall auf Konvergenz Bedacht zu nehmen, der für die Fragestellung, von der Hr. Madelung ausging, nicht maßgebend war.

Es mag im Augenblick dahingestellt bleiben, wie weit man bei Berechnung der Energie eines Kristallgitters — dazu benutzt ja Hr. Madelung seine Reihen — Konvergenzfragen und die Fragen des Grenzüberganges von einer expotentiellen Kraftfunktion zum Newtonschen Potential erörtern *muß*.[3]) Zweifellos liegen dort die Verhältnisse so, daß das ursprünglich vorhandene physikalische Problem keine Konvergenzschwierigkeiten besitzt. Vielmehr handelt es sich zunächst

1) E. Madelung, Phys. Zeitschr. 19 S. 524—535. 1920.

2) G. J. Elias, B. v. d. Pol jr. u. B. D. H. Tellegen, Ann. d. Phys. 78. S. 370—406. 1925; Tijdschr. v. h. Nederl. Radiog. 2. 1923 bis 1925.

3) O. Emersleben, Z a. a. O. S. 80.

nur um ein Gitter von *endlich* viel Ionen, über die zu summieren ist — etwa von der Größenordnung einer Quadrillion Ionen —. Da es jedoch nicht „tunlich" ist, 10^{24} Summationen vorzunehmen, wird als Idealisierung des Problems *der* Grenzübergang gesucht (unter den verschiedenen bei einer bedingt konvergenten Reihe möglichen Summationsreihenfolgen mit verschiedenen Summationswerten), bei dem die unendliche Summe möglichst gleich ist der endlichen Summe über jene Quadrillion Ionen.

Ganz anders dagegen bei Bestimmung der Greenschen Funktion zweier paralleler Ebenen; ursprünglich ist nicht eine Punkt*reihe* vorhanden, sondern nur *ein* geladener Punkt. Die Spiegelung und somit die unendliche abwechselnd geladene Punktreihe gehört nicht zur physikalischen Fragestellung, sondern ist ein Punkt auf einem der zahlreichen verschiedenen Wege zur Lösung der Aufgabe. Wir hätten unsere Überlegungen ohne weiteres durchführen können, ohne eine unterwegs auftretende Reihe als das Potential einer Punktreihe zu interpretieren. Die Lösung unserer Aufgabe selbst ist vollständig eindeutig und unabhängig von der genannten Konvergenzschwierigkeit. Man kann auch nicht einwenden, daß man in Wirklichkeit keine unendlich ausgedehnten Ebenen habe. Diese Idealisierung hat ja mit der Konvergenzfrage nichts zu tun. Würde man zwei begrenzte Platten von endlicher Dicke berücksichtigen wollen, die einander parallel sind, so würde man die Konvergenzfrage nicht umgehen können, im Gegenteil würden bei den meisten Formen solcher Plattensysteme unendlich viel regelmäßig angeordnete Punktladungen gar nicht einmal ausreichen, um die Lösung des Problems dann zu interpretieren. Man hätte sogar eine weniger einfache Ladungsverteilung zu berücksichtigen. Daher erscheint es im vorliegenden Falle angezeigt, die Beweisführung von Hrn. Madelung durch eine andere zu ersetzen, die die Konvergenzschwierigkeiten vermeidet, ohne dabei zu geringeren Ergebnissen zu führen. Die von mir für $r = 0$ benutzten Reihen $h(x)$ und $k(y)$ scheinen, zumindest für die von mir behandelte Frage noch besonders handlich zu sein. Wie gut mit dieser Hilfe numerische Berechnungen mit guter Genauigkeit durchzuführen sind, wurde in § 6 gezeigt. Daher soll der Zu-

sammenhang zwischen der von Hrn. Madelung für $r = 0$ benutzten Funktion und unserer Reihe $h(x)$ hergeleitet werden. Auf Grund früherer Ergebnisse dieser Arbeit erhält man damit den Zusammenhang auch mit anderen hier benutzten Darstellungen. Wir vermeiden dabei auch die „unendliche Konstante" $\lg N$, die sich bei Hrn. Madelung nachher erst $\lim = -\infty$ wieder herausheben muß.

Hr. Madelung wird — mit etwas anderer Bezeichnung — auf die Funktion geführt

$$v(x) = \Psi(x) + \Psi(1-x). \tag{50}$$

Dabei gilt [1])

$$\Psi(1-x) = \Psi(x) + \pi \cdot \operatorname{ctg} \pi x, \tag{51a}$$

$$\Psi(x) = \Psi(1+x) - \frac{1}{x} \tag{51b}$$

und in $-1 < x < 1$ [2]):

$$\begin{cases} 2\Psi(x+1) + \pi \operatorname{ctg} \pi x = \frac{1}{x} - \frac{2}{1-x^2} + 2 - 2C \\ \qquad + 2\sum_{r=1}^{\infty} \left(1 - \zeta(2r+1)\right) x^{2r}, \end{cases} \tag{51c}$$

nach (26′) für $k = 2$:

$$= \frac{1}{x} - \frac{2}{1-x^2} + 2 - 2C - 2\sum_{r=1}^{\infty} \zeta_2(2r+1)\, x^{2r}$$

$$= \frac{1}{x} - \frac{2}{1-x^2} + 2 - 2C + \frac{1}{x} + \frac{2x^2}{1-x^2} - h(x)$$

$$= -2C + \frac{2}{x} - h(x).$$

Daher ist nach (51a)

$$v(x) = 2\Psi(x) + \pi \operatorname{ctg} \pi x,$$

nach (51b):

$$= 2\Psi(1+x) - \frac{2}{x} + \pi \operatorname{ctg} \pi x,$$

nach (51c)

$$= -h(x) - 2C.$$

$$v(x) + h(x) + 2C = 0. \tag{52}$$

---

1) E. Jahnke und F. Emde, a. a. O. S. 27.

2) Die entsprechende Formel E. Jahnke und F. Emde a. a. O. führt für $x \to 0$ auf den Widerspruch $\Psi(1) = -1$.

Auf den Zusammenhang mit einer eigenen Arbeit über Berechnung der Kristallgitterpotentiale[1]), in der, wie mir scheint, zum erstenmal, die Berechnung der Gitterpotentiale auf gewisse Verallgemeinerungen der Riemannschen Zetafunktion, die Epsteinsche Zetafunktion, zurückgeführt wurde, ist bereits aufmerksam gemacht worden. Vielleicht scheint nur ein Hinweis nützlich: Ein äußeres Kennzeichen des Vorkommens einer äquidistanten Punktreihe ist es, daß auch im vorliegenden Fall die Riemannsche Zetafunktion ungeraden Arguments $\zeta(2n+1)$ auftritt.[2])

C. Das Elektron zwischen sich schneidenden Ebenen

§ 9. Zurückführung auf das Potential einer Punktgruppe[3])

a) Es sei n eine natürliche Zahl.

Zwei Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ mögen sich unter dem Winkel $\frac{\alpha}{2} = \frac{\pi}{n}$ längs der Kante K schneiden. In dem Winkelraum $\mathfrak{W}$ der Größe $\alpha/2$ zwischen den Ebenen befinde sich ruhend das Elektron mit Ladung $-\varepsilon$ im Punkte P. Fig. 5 stellt die Berechnungsebene $\mathfrak{B}$ senkrecht zu den Ebenen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{F}$ dar, die durch P geht und die Kante K im Punkte O schneiden möge. Im Beispiel der Fig. 5 ist $n = 6$. Es sei

$$\overline{OP} = R, \qquad \sphericalangle\, \overline{PO}\,\mathfrak{E} = \frac{p}{R}, \qquad \sphericalangle\, \overline{PO}\,\mathfrak{F} = \frac{o}{R}, \qquad o + p = \frac{\alpha}{2};$$

also

$$a = R \cdot \alpha. \tag{61}$$

Der Aufpunkt Q habe von der Ebene $\mathfrak{B}$ den Abstand $\overline{QQ'} = z \cdot a$. Es sei

$$\sphericalangle\, \overline{Q'O}\,\mathfrak{E} = \frac{q}{R}, \qquad q - p = R \cdot \xi; \qquad q + p = R \cdot \eta.$$

Der Abstand des Punktes Q' von der Kante K sei $\overline{Q'O} = S$. Daher ist

$$\overline{PQ}^2 = (za)^2 + R^2 + S^2 + 2RS\cos\xi. \tag{62}$$

---

1) O. Emersleben, Z.

2) Nach den dort angegebenen Hilfsformeln ist es möglich, die gesuchte Funktion für Kraftfunktionen zu berechnen, die proportional einer beliebigen ($-s$-ten) Potenz der Entfernung sind; nicht nur proportional der -1-ten Potenz wie das Newtonsche Potential. Vgl. auch die Funktion $g_s(0, x)$ in (23s) und den Grenzübergang (23^{++}) nach $s = 1$ für $g_s(0, {}^1/_2)$.

3) Vgl. hierzu A. Sommerfeld, Proc. London Math. Soc. 28. 1897. S. 395—425. [Zusatz b. d. Korrektur.]

Es sei $S - R = r \cdot a$. Dann ist für die Punkte Q, die auf der Ebene durch K und P liegen ($\xi = 0$):

$$\overline{PQ} = a\sqrt{z^2 + r^2}.$$

Das Potential der Ladung $-\varepsilon$ in P wird wieder durch eine von der Ladung $+1$ erzeugte Greensche Funktion $G(P,Q)$ des Gebietes $\mathfrak{B}$ dargestellt und ist gleich $-\varepsilon G(P,Q)$.

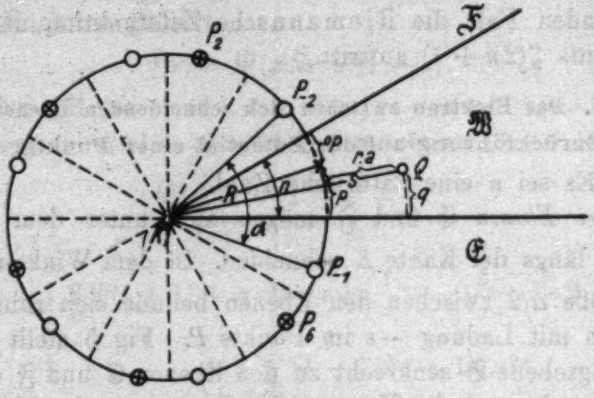


Fig. 5

Für G gelten in $\mathfrak{B}$ die Bedingungen wie in (11b) und (12b) für $\mathfrak{E}$ angegeben wurden. Ähnlich wie in § 4 ist es nicht erforderlich, die Greensche Funktion durch *schrittweise* Spiegelung zu konstruieren. Ich werde vielmehr eine neutrale Gruppe punktförmiger Ladungen $\mathfrak{P}$ angeben, von der ich beweisen werde, daß sie in einem Winkelbereich der Größe $\alpha/2$ die an G zu stellenden Bedingungen erfüllt.

b) Beschreibung der quellenmäßigen Darstellung von $G(P,Q)$:

Auf einem Kreis mit Mittelpunkt M und Radius R seien an n äquidistanten Punkten P_m ($m = 1, \ldots, n$) je um den Winkel $P_m M P_{m+1} = \alpha$ gegeneinander verschoben, die Ladungen $+1$ angebracht; an n anderen äquidistanten Punkten P_{-m} seien auf demselben Kreis in demselben Abstand $R \cdot \alpha$ die Ladungen -1 angebracht. Dabei sei $\sphericalangle P_1 M P_{-1} = \frac{2p}{R}$. Diese $2n$ Ladungen von der Ladungssumme 0 bilden die Ladungsgruppe $\mathfrak{P}$, von der ich behaupte, daß sie die Greensche Funktion des Gebietes quellenmäßig liefert.

Aus Symmetriegründen ist nämlich auf der Mittelebene $\overline{\mathfrak{E}}$ zu P_1 und P_{-1} sowohl wie auf der Mittelebene $\overline{\mathfrak{F}}$ zu P_1 und P_{-1} das Potential der Ladungen $= 0$. In dem Winkelraum von $\frac{\alpha}{2} = \frac{\pi}{n}$ zwischen den beiden Ebenen $\overline{\mathfrak{E}}$ und $\overline{\mathfrak{F}}$ ist genau eine singuläre Stelle P_1; diese hat die Ladung $+1$. Somit läßt sich dieser Winkelraum zum Winkelraum $\mathfrak{W}$ machen; man setze: $P_1 = P$; $\overline{\mathfrak{E}} = \mathfrak{E}$; $\overline{\mathfrak{F}} = \mathfrak{F}$ und hat somit die Greensche Funktion durch n gleich große Ladungspaare ersetzt, von denen die Ladungen gleichen Vorzeichens je auf einem Kreise vom Radius R äquidistant und periodisch verteilt sind.

Für $n = 1$ ergibt dieses Verfahren eine einfache Spiegelung an *einer* Ebene $\left(\frac{\alpha}{2} = \pi\right)$.

Für $n = 2$ ergibt sich die Greensche Funktion des Bereiches zwischen zwei senkrecht aufeinander stehenden Halbebenen [vgl. c)].

Für $n \to \infty$ bei konstantem a (sowie konstantem p und r) wird $R = \frac{a}{\alpha} = \frac{an}{2\pi} \to \infty$; und der geladene Kreis geht dabei in die äquidistante Punktreihe $\mathfrak{P}$ (Fig. 2) über, auf die in § 4 das Potential zweier paralleler Ebenen zurückgeführt worden ist. Der Neigungswinkel $\alpha/2$ der Ebenen wird bei diesem Grenzübergang mit wachsendem n ständig spitzer und strebt gegen 0; die beiden Ebenen gehen in der Grenze in zwei parallele Ebenen vom Abstand $a/2$ über.

c) Nicht nur für den durch zwei Ebenen begrenzten Winkelraum läßt sich in dieser Weise durch Spiegelung die Greensche Funktion angeben. Dasselbe gilt, unter ähnlichen Rationalitätsbedingungen für den Winkel, unter dem die Ebenen sich schneiden, für *körperliche Ecken*. So ist beispielsweise die Greensche Funktion einer rechtwinklig dreiseitigen körperlichen Ecke nach den obigen Erläuterungen ohne weiteres anzugeben. Diese Ecke entstehe dadurch, daß durch einen Winkelraum $\mathfrak{W}$ von der Größe $\alpha/2$ [nach Abschn. a)] eine Ebene $\mathfrak{D}$ senkrecht zur Kante K gelegt wird. Die Greensche Funktion wird dann dargestellt, in dem die früher genannten $2n$ Ladungen, die für den Winkelraum die Greensche Funktion geben, je an dieser Ebene $\mathfrak{D}$ bezüglich ihrer Lage und

des Vorzeichens der Ladung gespiegelt werden. Die Ladungen verteilen sich dann also auf zwei Kreise, in denen je n positve und n negative Ladungen, sämtlich von gleich großem Betrage, in gleicher Entfernung liegen. Es sei beispielsweise $n = 2$. Die entsprechende (gleichseitige) körperliche Ecke hat drei rechte Winkel; die Kanten mögen zu Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems genommen werden. $x_0, y_0, z_0 > 0$ seien die Koordinaten der Singularität der Greenschen Funktion dieser Ecke. Die acht Ladungen, die die Greensche Funktion erzeugen, liegen in den Punkten

$$\pm x_0, \pm y_0, \pm z_0.$$

Dabei sind negativ die Ladungen, bei denen ein oder drei Minuszeichen vorkommen, die anderen positiv. Sämtliche Ladungen haben den Betrag 1. Die Gesamtsumme der Ladungen ist also wiederum = 0.

Das Ladungspaar, das die Greensche Funktion eines Halbraumes ($n = 1$) quellenmäßig darstellt, verhält sich für große Entfernungen vom singulären Punkt asymptotisch wie ein Dipol. Der Winkelraum mit $n = 2$ verhält sich für große Entfernungen wie ein Quadrupol. Die körperliche Ecke mit $n = 2$ zeigt die noch höhere räumliche Symmetrie, die zur Folge hat, daß in allen Raumrichtungen das Potential stärker gegen Null geht, als es im Fall eines Fehlens der begrenzenden Ebenen der Fall sein würde. Aber das Potential strebt auch in diesem Fall immer noch wie eine (negative) *Potenz* der Entfernung gegen Null im Gegensatz zu dem Verhalten für *parallele* Ebenen, wo es exponentiell gegen Null strebt, wie aus § 7 folgt.

§ 10. Analytische Darstellung der Greenschen Funktion

Für endliches n ist das Potential im Punkte Q:

$$(63)\quad \begin{cases} G(P,Q) = \\ = \sum_{m=1}^{n} \left[(za)^2 + R^2 + S^2 - 2RS\cos\left(\zeta + \frac{2m\pi}{n}\right)\right]^{-1/2} \\ - \sum_{m=1}^{n} \left[(za)^2 + R^2 + S^2 - 2RS\cos\left(\eta + \frac{2m\pi}{n}\right)\right]^{-1/2}. \end{cases}$$

Es sei $R = \varrho \cdot a$; $S = \sigma \cdot a$. Also $z^2 + \varrho^2 = r^2$;

$$(63') \quad \begin{cases} a \cdot G(P,Q) = \sum_{m=1}^{n} \left\{ \left(r^2 + \sigma^2 - 2\varrho\sigma \cos\left(\zeta + \frac{2m\pi}{n}\right)\right)^{-1/2} \right. \\ \qquad \left. - \left(r^2 + \sigma^2 - 2\varrho\sigma \cos\left(\eta + \frac{2m\pi}{n}\right)\right)^{-1/2} \right\}. \end{cases}$$

Ähnlich wie in § 5 läßt sich $a\,G(P,Q)$ in die Differenz zweier Funktionen g zerlegen, von denen die eine nur von ζ, die andere nur von η abhängt. Konvergenzgründe veranlassen diese Zerlegung für endliches n jedoch nicht. Wir führen die Funktion g daher nur ein, um bei den zu untersuchenden Funktionen die Zahl der Variablen um eine zu reduzieren. Es sei

$$(64) \qquad 0 < \varkappa^2 = \frac{2\varrho\sigma}{\sigma^2 + r^2} \leqq 1.$$

Dann setze ich:

$$(65) \qquad g_n(\varkappa, \xi) = \sum_{m=1}^{n} \left[1 - \varkappa^2 \cos\left(\xi + \frac{2m\pi}{n}\right)\right]^{-1/2},$$

so daß

$$(65') \qquad G(P,Q) = \frac{g_n(\varkappa,\xi) - g_n(\varkappa,\eta)}{a\sqrt{\sigma^2 + r^2}}.$$

Aus der Darstellung (65') folgt, daß von den drei Größen ϱ, σ und r, von denen die gegenseitige Lage von P und Q zueinander abhängt, in der Funktion g_n nur eine Kombination dieser drei Größen, nämlich der Parameter $\varkappa$ auftritt, während die weitere Abhängigkeit von diesen Größen durch die Konstante des Nenners dargestellt wird. Dabei ist $g_n(\varkappa,\xi)$ eine periodische Funktion mit der Periode $\alpha = \frac{2\pi}{n}$.

$$\frac{g_n(\varkappa,\xi)}{\sqrt{\sigma^2 + r^2}}$$

bedeutet das Potential der n positiven Einheiten der Ladung, die auf einem Kreis vom Radius ϱ in n Kreisteilungspunkten angeordnet sind, auf einen Punkt Q, der von der Ebene des Kreises den Abstand $\sqrt{r^2 - \varrho^2}$ und vom Mittelpunkt O des Kreises die Entfernung $\sqrt{r^2 + \sigma^2 - \varrho^2}$ hat, wobei ξ der Winkel zwischen der Verbindungsgerade eines geladenen Punktes zum Mittelpunkt und der durch Q senkrecht zur Kreisebene gezogenen Ebene ist.

Für $\varkappa = 1$ ist die Funktion g_n nicht integrabel, also auch nicht durch eine Fouriersche Reihe darstellbar. Wohl aber für $|\varkappa| < 1$. Daher ist für $|\varkappa| < 1$:

$$g_n(\varkappa, x) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m^{(n)}(\varkappa) \cos \frac{2m\pi x}{n}. \tag{66}$$

Für diese Funktion g_n möge das konstante Glied der Fourierreihe berechnet werden:

$$\left\{\begin{aligned} a_0^{(n)}(\varkappa) &= \frac{n}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{n}} \sum_{m=1}^{n-1} \left(1 - \varkappa^2 \cos\left(\xi + \frac{2\pi m}{n}\right)\right)^{-1/2} d\xi \\ &= \frac{n}{2\pi} \sum_{m=0}^{n-1} \int_{\frac{2m\pi}{n}}^{\frac{2(m+1)\pi}{n}} (1 - \varkappa^2 \cos(\xi))^{-1/2} d\xi \\ &= \frac{n}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \varkappa^2 \cos\xi)^{-1/2} d\xi \\ &= \frac{n}{\pi} \int_0^{\pi} (1 + \varkappa^2 - 2\varkappa^2 \cos^2\varphi)^{-1/2} d\varphi \\ &= \frac{2n}{\pi\sqrt{1+\varkappa^2}} K\left(\varkappa \sqrt{\frac{2}{1+\varkappa^2}}\right), \end{aligned}\right. \tag{66'}$$

wo K das vollständige elliptische Integral erster Gattung bedeutet. Daher ist:

$$\frac{a_0^{(n)}}{a\sqrt{r^2+\sigma^2}} = n \cdot \frac{1}{a\sqrt{z^2 + (\varrho+\sigma)^2}} \cdot \frac{2}{\pi} \cdot K\left(\sqrt{\frac{4\varrho\sigma}{r^2 + (\varrho+\sigma)^2}}\right) \tag{67}$$

$$= \frac{2n}{\pi} \frac{K\left(2\sqrt{\frac{RS}{(ra)^2 + (R+S)^2}}\right)}{\sqrt{(za)^2 + (R+S)^2}}. \tag{67'}$$

Dies ist auf Grund von (66) der Mittelwert des Integrals der n Ladungen vom Betrage 1 auf einen Kreis vom Radius σ parallel zu dem Kreis mit Radius ϱ, der die Ladungen trägt. Aus dem Ergebnis der rechten Seite geht hervor, daß dies Potential gleich dem Potential ist, das ein gleichmäßig mit

derselben Ladung n belegter Kreis vom Radius ϱ in einem Punkt erzeugt[1]) (übrigens ein Ergebnis, das auch aus der Symmetrie einer Greenschen Funktion bezüglich Aufpunkt und Ladungspunkt folgt). Dieser Mittelwert ist ferner unabhängig davon, ob die Ladung auf dem Kreis mit Radius ϱ gleichmäßig verteilt ist. Er hat denselben Wert, wenn die Ladungsverteilung beliebig ist (punktweise oder linienhafte Verteilung oder beides), wenn nur der Gesamtwert der Ladung derselbe ist.

D. Das Elektron zwischen zwei konzentrischen Kugeln

§ 11. Zurückführung auf das Potential einer Punktmenge

In diesem Abschnitt soll das Feld $\Phi(P, Q)$ eines Elektrons mit Ladung $-\varepsilon$ bestimmt werden, das im Punkt P zwischen zwei konzentrischen Kugeln, einer inneren $\mathfrak{I}$ mit Radius ϱ und einer äußeren $\mathfrak{A}$ mit Radius P ($\varrho < \mathsf{P}$) ruht. p sei der Abstand der Ladung P, q der Abstand des Aufpunktes Q vom gemeinsamen Mittelpunkt O der beiden Kugeln (Fig. 6).

Die Kugeln seien bzw. auf dem konstanten Potential U und V:

$$\begin{cases} \varrho \leqq p \leqq \mathsf{P} \\ \varrho \leqq q \leqq \mathsf{P} \end{cases} \tag{71}$$

$$\begin{cases} \Phi(P, Q_{\mathfrak{I}}) = U \\ \Phi(P, Q_{\mathfrak{A}}) = V. \end{cases} \tag{71a}$$

Daher ist der im Gebiet $\mathfrak{G}$ zwischen den beiden Kugeln reguläre Teil $\varphi(P, Q)$ des Potentials, der auf den Rändern diese Grenzwerte annimmt, unabhängig von der Lage von P:

$$\varphi(P, Q) = \frac{V\mathsf{P} - U\varrho - \varrho_q^{\mathsf{P}}(V - U)}{\mathsf{P} - \varrho} = \frac{V\mathsf{P}(q - \varrho) + U\varrho(\mathsf{P} - q)}{q(\mathsf{P} - \varrho)}. \tag{72}$$

Es bedarf daher nur noch der Greenschen Funktion $G(P, Q)$, um aus (4^+) $\Phi(P, Q)$ zu entnehmen. Dabei sei $\psi = \sphericalangle POQ$, der außer p und q die relative Lage von P und Q bestimmt.

Auf Grund der allgemeinen, später zu entwickelnden Gesichtspunkte erhält man wiederum eine Punktmenge, deren

1) O. Emersleben, R a. a. O. S. 63: Darstellung durch Bipolarkoordinaten, die auch im vorliegenden Fall anwendbar sind.

Elemente diesmal nicht mehr äquidistant sind, sondern die den Kugelmittelpunkt O zum Häufungspunkt hat und sich auf dem Halbstrahl von P über alle Grenzen erstreckt und die diesmal mit verschiedenen Ladungen zu belegen ist, die zusammen dasjenige Potentiale quellenmäßig erzeugen, das im Innern von $\mathfrak{G}$ und auf dem Rande die Eigenschaft der gesuchten Greenschen Funktion $G(P, Q)$ hat: Es ist auf dem Rande $= 0$ und hat im Innern die eine singuläre Stelle P erzeugt durch die Ladung $+1$.

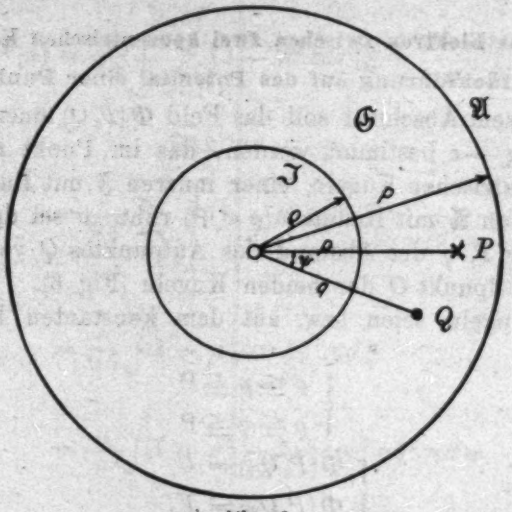


Fig. 6

Die Punktmenge $\mathfrak{P}$, die meiner Behauptung zufolge diese Eigenschaft hat, besteht für $n = -\infty \ldots +\infty$ aus den Punkten:

$$P_n^+ \text{ mit der Ladung } \varepsilon_n^+ = \left(\frac{\varrho}{P}\right)^n$$

und den Punkten

$$P_n^- \text{ mit den Ladungen } \varepsilon_n^- = -\varepsilon_n^+ \frac{\varrho}{p},$$

die sämtlich auf dem von O durch P gezogenen Halbstrahl liegen mögen ($\psi = 0$), und deren Entfernungen vom Mittelpunkt seien:

$$(73)\quad \begin{cases} \overline{OP_n}^+ = p_n^+ = p \cdot (\varepsilon_n^+)^2 = p \cdot \left(\frac{\varrho}{P}\right)^{2n}; \\ \overline{OP_n}^- = p_n^- = p_n^+ \cdot \left(\frac{\varrho}{P}\right)^2 = \frac{\varrho^2}{p} \cdot \left(\frac{\varrho}{P}\right)^{2n} = p \cdot (\varepsilon_n^-)^2. \end{cases}$$

Über die Struktur dieser Punktmenge bemerkt man: es ist $p_0^+ = p$, also $P_0 = P$; wegen (71) ist:

$$p_n^+ \leqq \frac{\varrho^2}{p} < \varrho \text{ für } n > 0, \qquad p_n^+ > P \text{ für } n < 0.$$

$$p_n^- \leqq \frac{\varrho^2}{p} < \varrho \text{ für } n \geqq 0, \qquad p_n^- > P \text{ für } n < 0.$$

P ist daher, wie verlangt, der einzige Punkt von $\mathfrak{P}$, der in $\mathfrak{G}$ liegt. Die Punkte P_n mit $n < 0$ liegen außerhalb $\mathfrak{A}$, die Punkte P_n mit $n > 0$ und P_0^- innerhalb $\mathfrak{J}$.

Die inneren Punkte häufen sich in Q. Da ihre Ladungssumme

$$(73') \quad \sum_{n=+1}^{+\infty} \varepsilon_n^+ + \sum_{n=0}^{+\infty} \varepsilon_n^- = \frac{\frac{\varrho}{P}}{1-\frac{\varrho}{P}} - \frac{\varrho}{p} \cdot \frac{1}{1-\frac{\varrho}{P}} = -\frac{\frac{1}{p}-\frac{1}{P}}{\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{P}}$$

außerdem absolut konvergiert, bildet die Summe der Potentiale dieser Punkte in $\mathfrak{J}$ eine absolut konvergente Reihe. Die Ladungen der Punkte $P_n^{\pm}$, $n < 0$ außerhalb $\mathfrak{A}$ wachsen zwar mit wachsendem $|n|$ proportional $\left(\frac{P}{\varrho}\right)^{|n|}$ über alle Grenzen, aber $p_n^{\pm}$ proportional dem Quadrat davon, so daß die Summe der Einzelpotentiale

$$\frac{\varepsilon_n}{P_n Q} \sim \frac{\varepsilon_n}{P_n Q} = \frac{1}{p}\left(\frac{\varrho}{P}\right)^n$$

auch für die äußeren Punkte absolut konvergiert.

Das Gesamtpotential der Punktmenge $\mathfrak{P}$ auf einen Punkt Q ist daher gleich der absolut konvergenten Reihe

$$(74) \quad \left\{ \begin{aligned} G(\mathfrak{P}, Q) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_n^+}{P_n^+ Q} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_n^-}{P_n^- Q} \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varepsilon_n^+ \left((p_n^+)^2 + q^2 - 2(p_n^+) q \cos\psi\right)^{-1/2} \\ &+ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \varepsilon_n^- \left((p_n^-)^2 + q^2 - 2(p_n^-) q \cos\psi\right)^{-1/2}, \\ &\text{wegen } p_n^{\pm} = p\left(\varepsilon_n^{\pm}\right)^2; \quad \varepsilon_n^+ \cdot \varepsilon_{-n}^+ = 1, \\ &\varepsilon_n^+ > 0, \; \varepsilon_n^- < 0; \quad \varepsilon_n^- \cdot \varepsilon_{-n}^- = \frac{\varrho^2}{p^2}: \end{aligned} \right.$$

$$
(74)\quad
\begin{cases}
= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((p \cdot \varepsilon_n^+)^2 + (q \cdot \varepsilon_{-n}^+)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2} \\
- \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((p \cdot \varepsilon_n^-)^2 + \left(q \cdot \frac{p^2}{\varrho^2}\, \varepsilon_{-n}^-\right)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2}, \\
\text{wegen } \varepsilon_n^- = -\varepsilon_n^+ \cdot \frac{\varrho}{p}: \\
= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((p\,\varepsilon_n^+)^2 + (q\,\varepsilon_{-n}^+)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2} \\
- \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((\varrho\,\varepsilon_n^+)^2 + \left(\frac{pq}{\varrho}\,\varepsilon_{-n}^+\right)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2}.
\end{cases}
$$

Für $q = \varrho$ heben sich hierin jedes Glied mit Index n der ersten Reihe mit jedem Glied mit Index $-n$ der zweiten Reihe paarweise auf, so daß $G(\mathfrak{P}, Q_3) = 0$.

Da jedoch $\varepsilon_n^+ = \varepsilon_{n+1}^+ \cdot \frac{\mathsf{P}}{\varrho}$, also $\varepsilon_{-n}^+ = \varepsilon_{-(n+1)}^+ \frac{\varrho}{\mathsf{P}}$, so ist nach (74)

$$
G(\mathfrak{P}, Q) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((p\,\varepsilon_n^+)^2 + (q\,\varepsilon_{-n}^+)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2}
$$

$$
- \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left((P\,\varepsilon_{n+1}^+)^2 \left(\frac{qp}{\mathsf{P}}\,\varepsilon_{-(n+1)}^+\right)^2 - 2pq\cos\psi \right)^{-1/2}.
$$

Für $q = \mathsf{P}$ heben sich hierin jedes Glied mit Index n der ersten Reihe und jedes Glied mit Index $-(n+1)$ der zweiten Reihe paarweise auf, so daß auch: $G(\mathfrak{P}, Q_2) = 0$.

Daher ist in $\mathfrak{G}$: $G(\mathfrak{P}, Q) = G(P, Q)$ die gesuchte Greensche Funktion, dargestellt durch das Potential der Punktmenge $\mathfrak{P}$. Falls die beiden Kugeln exzentrisch sind, liegen die gespiegelten Ladungen aus Symmetriegründen dann noch auf einer Geraden, wenn der Ladungspunkt auf der Verbindungsgerade der beiden Mittelpunkte liegt.

§ 12. Analytische Darstellung der Greenschen Funktion

Ich setze:

$$
(75)\qquad \frac{\varrho}{\mathsf{P}} = \vartheta < 1\,.
$$

Dann ist $\varepsilon_n^+ = \vartheta^n$, also nach dem Ergebnis des vorigen

Paragraphen die Greensche Funktion des Gebiets zwischen zwei konzentrischen Kugeln von den Radien ϱ und $\mathfrak{P}$:

$$(75a)\quad G(P,Q)=\frac{1}{\sqrt{pq}}\left[g\left(\sqrt{\frac{p}{q}},\vartheta,\psi\right)-g\left(\frac{\mathfrak{P}}{\sqrt{pq}},\vartheta,\psi\right)\right].$$

Dabei bedeutet:

$$(75b)\quad \begin{cases} g(v,\vartheta,\psi)=\sum\limits_{n=-\infty}^{\infty}\left[v^2\vartheta^{2n}+\frac{1}{v^2}\vartheta^{-2n}-2\cos\psi\right]^{-1/2} \\ \quad=\left(v^2+\frac{1}{v^2}-2\cos\psi\right)^{-1/2} \\ \quad+2\sum\limits_{n=1}^{\infty}\left(v^2\vartheta^{2n}+\frac{1}{v^2}\vartheta^{-2n}-2\cos\psi\right)^{-1/2} \end{cases}$$

mit positiven Werten jeder Wurzel. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei $v>0$, $\vartheta>0$. Für diese Funktion g gelten die Transformationen:

$$(76a)\quad g(v,\vartheta,\psi)=g\left(\frac{1}{v},\vartheta,\psi\right)$$

$$(76b)\quad =g\left(\frac{1}{v},\vartheta^{-1},\psi\right)$$

$$(76c)\quad =g(v,\vartheta,-\psi)$$

$$(76d)\quad =g(v,\vartheta,\psi+2\pi)$$

$$(76e)\quad =g(v\vartheta,\vartheta,\psi),$$

von denen die letzte aus der Reihendarstellung von g durch Verschiebung des Summationsindex um 1 folgt und am Ende des vorigen Paragraphen zum Beweis des Verschwindens der Greenschen Funktion implizite schon benutzt wurde. Als Abschätzung für g gleichmäßig in ψ gilt:

$$(76f)\quad g(v,\vartheta,0)\geqq g(v,\vartheta,\psi)\geqq g(v,\vartheta,\pi).$$

Bei diesen Abschätzungen gilt das vordere Gleichheitszeichen nur für $\psi=0$ und das hintere für $\psi=\pi$. Dabei ist:

$$(76g)\quad g(v,\vartheta,\overset{0}{\pi})=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\left|v\vartheta^n\mp\frac{1}{v}\vartheta^{-n}\right|^{-1},$$

wobei bei $\psi=0$ für kein n $v\vartheta^n=1$ sei,

$$=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{v\vartheta^n}{|1\mp v^2\vartheta^{2n}|}.$$

Wenn ohne Beschränkung der Allgemeinheit (wegen 76b) $v\leqq 1$:

$$(77)\quad \begin{cases} = \dfrac{v}{1 \mp v^2} + 2v \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \dfrac{\vartheta^n}{1 \mp v\,\vartheta^{2n}} \\ = \dfrac{v}{1 \mp v^2} + 2v \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \vartheta^{(2m+1)n} \cdot v^{2m} (\mp 1)^m \\ = \dfrac{v}{1 \pm v^2} + 2v \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} (\mp 1)^m \dfrac{v^{2m}\,\vartheta^{2m+1}}{1 - \vartheta^{2m+1}}. \end{cases}$$

Insbesondere ist für $\psi = \pi$, $v = 1$ — wenn also Aufpunkt und Ladungspunkt sich diametral gegenüberstehen —

$$g(1, \vartheta, \pi) = \frac{1}{2} + 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{\vartheta^{-(2m+1)} - 1};$$

andererseits folgt aus der vorletzten Gleichung

$$(78a)\quad \begin{cases} = \dfrac{1}{2} + 2 \displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \vartheta^{(2m+1)n} \\ = \dfrac{1}{2} + 2 \displaystyle\sum_{k=1}^{\infty} U_k \vartheta^k, \end{cases}$$

wo U_k die Anzahl der (positiven, voneinander verschiedenen) ungeraden Teiler der positiven ganzen Zahl k ist, also eine zahlentheoretisch wohl bestimmte ganzzahlige Funktion von k. Einige Werte von U_k finden sich in Tab. 5. Für U_k gilt die Abschätzung, daß es für jedes $\delta > 0$ ein $C(\delta)$ gibt, mit $C(1) = 1$, so daß

$$(79)\qquad 1 \leqq U_k \leqq C(\delta) \cdot k^{\delta}.$$

Tabelle 5

Die Anzahl U_k der ungeraden Teiler der Zahl k

k	U_k	k	U_k	k	U_k	k	U_k	k	U_k	k	U_k
1	1	11	2	21	4	31	2	41	2	51	4
2	1	12	2	22	2	32	1	42	4	52	2
3	2	13	2	23	2	33	4	43	2	53	2
4	1	14	2	24	2	34	2	44	2	54	4
5	2	15	4	25	3	35	4	45	6	55	4
6	2	16	1	26	2	36	3	46	2	56	2
7	2	17	2	27	4	37	2	47	2	57	2
8	1	18	3	28	2	38	2	48	2	58	2
9	3	19	2	29	2	39	4	49	3	59	2
10	2	20	2	30	4	40	2	50	3	60	4

Da die Reihen (77) für $|\vartheta| < 1$ somit nahezu wie die geometrische Reihe konvergieren, bedarf es in diesem Falle keiner Hilfsformeln für numerische Berechnungen.

Für $\psi = 0$ ergeben sich aus einer der Reihe (78a) ähnlichen Potenzreihe in ϑ als Koeffizienten statt der Anzahl der ungeraden Teiler U_k der Überschuß der Teiler der Gestalt $4m+1$ über die Teiler der Gestalt $4m+3$ und somit die Anzahl $r_2(k)$ der Zerlegungen der Zahl k in die Summe von zwei Quadraten.

Für $v \neq 1$ treten als Koeffizienten von ϑ^k Polynome höchstens k-ten Grades in v auf, die man aus (77) ohne weiteres entnimmt.

Die Greensche Funktion, die von den fünf Variablen μ, q, ϱ, $\mathbf{P}$, ψ abhängt, ergibt sich somit als Differenz zweier Hilfsfunktionen von je nur drei Veränderlichen. In jeder dieser Veränderlichen kann man sich dabei auf Grund der Transformationsformeln (76) auf ein Intervall beschränken, z. B.

$$0 \leqq \psi \leqq \pi,$$
$$0 < \vartheta < 1,$$
$$0 < v < 1,$$

auf Grund von (76d) sogar auf ein Intervall

$$v_0\, \vartheta^n \leqq v \leqq v_0\, \vartheta^{n-1}.$$

Die letztgenannte Transformation sowie die Gleichung (76e) lassen eine bemerkenswerte Analogie zwischen den Greenschen Funktionen zweier Kugeln und Ebenen erkennen: Bei letzteren verschwindet das Potential auf parallelen äquidistanten Ebenen, bei konzentrischen Kugeln auf einer Schar konzentrischer Kugeln, deren Radien das Verhältnis ϑ haben — und bei exzentrischen Kugeln auf einer Schar apollonischer Kugeln. Die für die parallelen Ebenen charakteristische Periodizität hat daher für konzentrische Kugeln in der Ähnlichkeit der dieser Schar angehörenden Kugelpaare ihr Analogon. Aber nicht nur die Kugeln, auf denen das Potential verschwindet, sind einander ähnlich, sondern nach (76e) auch alle anderen Äquipotentialflächen (gruppentheoretische Erzeugungsweise der Funktionen).[1])

1) Vgl. E. Hermann, Diss. Marburg 1924.

E. Zusammenfassung

§ 13. Die Ergebnisse der Abschnitte B bis D

a) In der vorliegenden Arbeit wurde die räumliche Greensche Funktion einiger zweifach zusammenhängender, von Kugeln oder Ebenen begrenzter Gebiete berechnet. Als Methode, die von einem speziellen Koordinatensystem unabhängig ist, wurde die quellenmäßige Darstellung der Funktionen gewählt, die durch Anwendung wiederholter Spiegelung erzeugt wurde.

Dabei ergibt sich insbesondere, daß eine derartige Darstellung der Greenschen Funktionen des Gebietes zwischen mehreren (z. B. zwei) sich unter rationalen Winkeln schneidenden Ebenen auf eine *endliche* Summe von elektrostatischen Einzelpotentialen führt, so daß Einzelausführungen oder numerische Berechnungen nicht erforderlich waren. Die konzentrischen Kugeln — und auch die exzentrischen, soweit sie sich nicht berühren — führen auf gut konvergente Reihen. In beiden Fällen wurden daher nur einige für Berechnung und Untersuchung geeignete Transformationen angegeben. Dagegen führen die beiden parallelen Ebenen auf eine divergente, nach einem Kunstgriff erst bedingt konvergente und auch bei Zusammenfassung zu absolut konvergenten Reihen noch schlecht konvergente Reihe. Deshalb wurden für diese die Transformationen so weit durchgeführt, daß sehr gut konvergente Reihen entstehen, ferner asymptotische Ausdrücke und Sonderfälle eingehend berechnet und numerische Rechnungen durchgeführt. Diese zeigen, einen wie großen Einfluß man nicht nur jeder der beiden Ebenen, sondern der Kombination dieser beiden Ebenen zuschreiben muß. Im Gültigkeitsbereich einiger leicht zu formulierender Ergebnisse kommt dies lediglich besonders deutlich zum Ausdruck. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß nicht nur im Gültigkeitsbereich dieser asymptotischen Extrakte die Abweichungen der Greenschen Funktion dieses planparallelen Gebietes von dem Newtonschen Potential bzw. der Greenschen Funktion eines Halbraumes besonders groß sind. Sie werden hier nur besonders auffällig, sind aber auch in anderen Fällen beträchtlich, in denen man die genauen Formeln selbst befragen muß und in denen diese zum Teil wegen ihrer guten Konvergenz leicht

Auskunft geben. Daher seien im folgenden einige der erhaltenen rechnerischen Ergebnisse zusammengestellt:

Die Greensche Funktion $G(P, Q)$ der genannten Gebiete wurde zur Verringerung der Zahl der Variablen als Differenz zweier Funktionen g dargestellt.

Für zwei parallele Ebenen ist $g(r, x)$ eine Funktion zweier Variabler; dargestellt durch die Formeln (21) als beiderseitig unendliche Reihe von Einzelpotentialen, $\overline{(21)}$ als einseitig unendliche Reihe von Einzelpotentialen, (29) als Fourierreihe in x mit den aus (29*) und (29m) ersichtlichen Koeffizienten. (29′) und (29a) zeigen ihr asymptotisches Verhalten in r.

Für $x = 0$ ist $h(x) = g(0, x)$ in (25) als Partialbruchzerlegung, in (26) als Potenzreihe zu entnehmen. Beide Formeln sind in (26′) enthalten. Für die als Koeffizienten auftretenden Zetafunktionen sind in Tab. 2 und 3 einige Werte wiedergegeben. $\overline{(26)}$ zeigt eine Integraldarstellung, Tab. 1 numerische Werte, Fig. 3 eine graphische Darstellung.

Mit Rücksicht auf den vorliegenden Zweck, die von den Raumladungen auf die Elektronen ausgeübten Kräfte zu berechnen, wurden in den Formeln (46), (46E) und den asymptotischen Formeln (45) die Rechnungen mehr ins einzelne durchgeführt bis zu den Gradienten der Greenschen Funktion an den Begrenzungsebenen.

Falls die Ebenen sich unter dem Winkel $2\pi : n$ schneiden, wird die Funktion $g(x, \xi)$, die zur Darstellung der Greenschen Funktion dient, durch (65) dargestellt.

Die Greensche Funktion zweier konzentrischer Kugeln wird als Differenz zweier Funktionen dreier Variabler $g(v, \vartheta, \psi)$ durch (75b) gegeben. Tab. 5 zeigt eine zahlentheoretische Funktion, deren Verlauf für die numerische Berechnung nach (78a) von Interesse ist.

Aus diesen Funktionen g ergeben sich durch Subtraktion von je zwei gleichartigen die Greenschen Funktionen des betreffenden Gebietes. Die Greensche Funktion gibt das durch ein ruhendes Elektron erzeugte elektrostatische Feld, wenn die Begrenzungsflächen ihres Gebietes auf konstantem Potential gehalten werden (also z. B. leitend miteinander verbundene Elektroden sind). Durch Superposition mit dem Feld des

Elektrodenpotentials ergibt sich das Feld für eine Anordnung von Elektroden, die einzeln leitend, aber nicht miteinander verbunden sind. Superposition mehrerer derartiger Greenscher Funktionen führt auf das Feld einer mehr oder weniger großen *Raumladung* (beliebig groß sowohl bezüglich der Ladungsverteilung und -ausbreitung als auch bezüglich des Betrags der Ladung) in dem betreffenden Gebiet. Die von der Raumladung ausgeübten Kräfte, von denen die an den Elektroden wirkenden besonderes Interesse beanspruchen, folgen aus den in der Arbeit teils explizite mitgeteilten, teils leicht zu berechnenden Gradienten des Gesamtpotentials.

b) Diese theoretischen Untersuchungen ermöglichen eine mikroskopische Betrachtung der Zustände und Vorgänge in Elektronenröhren, insbesondere in Dreielektrodenröhren. Sie sind zur Beantwortung einiger Fragen von Interesse, auf die ich später zurückzukommen gedenke: Berechnung der zwischen den Elektroden erforderlichen Potentialdifferenz, um unter der zurücktreibenden Wirkung der Raumladung die Elektronen aus der emittierenden Elektrode bzw. deren unmittelbarer Umgebung herauszuziehen; Untersuchung der Bahnen und Bewegungen der Elektronen im Felde der Raumladungen (unter Berücksichtigung der von diesen ausgeübten Abstoßungskraft), sowohl für einzelne als für mehrere Elektronen, für zwei und für mehrere Elektroden; Verfolgung des Zustandes einer Röhre vom Stadium des Beginns der Elektronenemission bis zur stabilen Wirkungsweise (sei es z. B. als Verstärker- oder Generatorröhre). Besonderer Wert wird dann auf die schnellsten Erscheinungen zu legen sein, die durch die quasistationären Überlegungen eo ipso nicht beschrieben werden können.

Die Anwendung der Ergebnisse dieser Arbeit ist daher nicht auf elektrostatische Verhältnisse beschränkt. Vielmehr bietet sich mit ihrer Hilfe die Möglichkeit, das zeitlich veränderliche Feld einer Raumladung zu berechnen, wenn diese — etwa einem Gitter mit zeitlich veränderlichem Durchgriff vergleichbar — durch die Röhre wandert und dabei, beispielsweise auf die Elektroden, veränderliche Kräfte ausübt, so daß bei genügender Annäherung der Raumladung an die Anode erneute Auslösung von Elektronen an der Kathode und deren Fortbewegung von der Kathode eintritt. Neben dieser Er-

scheinung wird auch die schon früher angedeutete Schwingung von Raumladungen mittels der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit verfolgt werden können.[1])

Dabei ist die Anwendung meiner Ergebnisse nicht auf die Elektronenröhren beschränkt. *Röntgen*röhren, insbesondere runde Metallröntgenröhren mit Glühkathode, ferner Ventilröhren und sonstige Röhren, in deren Inneres Elektronen bewegt werden oder ruhen, kommen als weitere Anwendungsgebiete in Frage. Beispielsweise alle diejenigen Röhren, die zum Empfang und zum Senden elektromagnetischer Schwingungen Verwendung finden. Unter anderm dürften sie zur Untersuchung der Erscheinungen des Pseudohochvakuums bei höheren Drucken nützlich sein.[2]) Ferner sei an das Kathodophon erinnert, sofern man die Störungen durch die umgebende Luft geeignet berücksichtigt, sowie an die Vorgänge in Gasentladungsröhren und die Berechnung ihrer Kapazität als Funktion der Raumladungen.[3])

Aber allgemeiner können sowohl die Methode wie auch direkt die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Kenntnis der elektrischen Vorgänge unter dem Einfluß von Anordnungen mehrerer elektrischer Leiter nützlich sein. Als Beispiele seien einmal rein elektrostatische Anordnungen erwähnt, wie statische Voltmeter, Kondensatormikro- und -telephone und der Einfluß benachbarter leitender Wände, ferner elektromagnetische Vorgänge, wie die Ausbreitung elektrischer Schwingungen unter dem Einfluß mehrerer Leiter, wie die Erde und die *Heaviside*schicht oder die Erde und ein Flugzeug.

c) Dabei sei daran erinnert, daß auch für hier nicht erwähnte Elektrodenkonfigurationen die hier berechneten Funk-

---

1) Auch das Werk von R. Mesny, Les ondes électriques courtes, Paris 1927, scheint bei kurzer Durchsicht der S. 113—122 meine Auffassung zu bestätigen, daß die Theorie der Entstehung schnellster elektrischer Schwingungen einer Ergänzung bedarf.

2) A. Günther-Schulze, Ztschr. f. Phys. 31. S. 606—616. 1925; E. Heermant und R. Taller, Ztschr. f. Phys. 39. S. 130—135. 1926. Ich verdanke Frl. Schirmann den Hinweis über die Anwendbarkeit meiner Ergebnisse auf diese Erscheinung.

3) Vgl. G. Valle, Phys. Ztschr. 27. S. 473—504, insbesondere S. 474 unten links, 1926.

tionen direkt verwendbar sind, z. B. soweit sie als Äquipotentialflächen der Potentiale erzeugbar sind.

Die Möglichkeit der Übertragung der Methode auf die entsprechenden zweidimensionalen Probleme sei erwähnt[1]) (Einzelladung zwischen zwei Geraden oder Kreisen, geladene Drähte zwischen zwei Ebenen oder Kreiszylindern). Auch diese Anordnungen haben für viele Elektronenröhren Bedeutung.

Kiel, 13. Januar 1927.

---

1) Hr. H. Walter arbeitet, Ztschr. f. Phys. 39. S. 908—926. 40. S. 283—298. 1926, auch mit Spiegelungen, aber unter Entwicklung von einem Entwicklungszentrum aus, so daß dort die analytische Fortsetzbarkeit noch einer Untersuchung bedarf, während sie bei der hier benutzten Entwicklung ohne weiteres ersichtlich ist.

(Eingegangen 15. Januar 1926)

2. *Elektronenleitung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei tiefen Temperaturen;*

von Herbert Lenz

(Hierzu Tafel XII und XIII)

Für die Aufklärung der metallischen Stromleitung scheint die Untersuchung des lichtelektrischen Stromes in Kristallen von großer Bedeutung zu sein. Ein lichtelektrischer Strom entsteht im Innern eines Kristalls durch Bestrahlung mit einer Lichtquelle. An dem Kristall liegt eine Spannung, gegen die der Kristall im Dunkeln isoliert. Die am meisten „lichtelektrisch empfindlichen" Kristalle sind Diamant und Zinkblende, die ich darum meistens untersucht habe. Andere gut empfindliche Kristalle sind zwar vorhanden, kommen aber für stark materialverbrauchende Arbeiten nicht in Betracht, da die Kristalle entweder sehr selten oder zu klein sind.

Gudden und Pohl[1]) konnten den lichtelektrischen Strom in einen Primär- und einen Sekundärstrom zerlegen. Der Primärstrom setzt trägheitslos im Augenblick der Bestrahlung voll ein, ist der Intensität und bei kleineren Spannungen der Spannung proportional und zeigt Sättigungscharakter bei hohen Feldstärken. Der Sekundärstrom ist wahrscheinlich elektrolytischer Natur. Er fließt bei hohen Spannungen (8000 Volt/cm bei ZnS) schon im Dunkeln, wird durch den Primärstrom nur verstärkt und ist mehr als spannungs- und intensitätsproportional. Wenn man nur den Primärstrom untersuchen will, muß man den Sekundärstrom ausschalten. Das gelingt, indem man unter einer gewissen Spannung bleibt (5000 Volt/cm bei ZnS).

Gudden und Pohl vermuteten in dem Primärstrom einen Elektronenstrom. Durch Nachweis und quantitative Aus-

1) B. Gudden und R. Pohl, Ztschr. f. Physik, zahlreiche Arbeiten in den letzten Jahren.

messung des Halleffekts konnte ich beweisen[1]), daß es sich tatsächlich um einen Elektronenstrom handelt. Aus der Größe der Hallspannnng errechnete sich[2]) mit Hilfe der elektromagnetischen Beschleunigungsgleichungen eine freie Weglänge der Elektronen von der Größenordnung 10^{-6} cm. Da der Abstand der Atome im Diamanten ungefähr 10^{-8} cm beträgt, so stößt das fliegende Elektron im Mittel ungefähr an jedem 100. Atom an und verliert seine Geschwindigkeit.

Es gelang weiterhin nachzuweisen[3]), daß der Elektronenstrom in lichtelektrisch empfindlichen Kristallen nicht durch Licht hervorgerufen zu werden braucht. Wenn Elektronen auf irgendeine Art in das Kristallgitter hineingebracht werden, so werden sie durch die angelegte Spannung hinweggeführt.

Das gilt, wie damals ausgeführt, sowohl für in Feldrichtung auftreffende Kathodenstrahlelektronen wie für die von auftreffenden Kanalstrahlteilchen ausgelösten Sekundärelektronen. (Zur Abkürzung werden diese Ströme im folgenden kathodenstrahlelektrischer bzw. kanalstrahlelektrischer Strom genannt.)

Ziel der Arbeit

Von großem Interesse erschien die Frage, ob die freie Weglänge der Elektronen temperaturabhängig ist. Das konnte auf dem Wege der Messung der Temperaturabhängigkeit des Halleffekts geschehen. Wird die freie Weglänge größer, so wird der Halleffekt größer und umgekehrt, wie aus den früher angeführten Gleichungen[4]) leicht ersichtlich ist. Als aber der Halleffekt mit besonders dazu angefertigten Apparaten bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen werden sollte, zeigte sich, daß bei Bestrahlung mit dem unzerlegten Licht der Quecksilberlampe der Strom bei Zinkblende vollkommen verschwand, bei Diamant auf ungefähr $^1/_9$ seines Wertes bei Zimmertemperatur sank.[5])

Deshalb wurden der Reihe nach folgende Untersuchungen durchgeführt:

---

1) Herbert Lenz, Ann. d. Phys. 77. S. 449. 1925.
2) a. a. O. S. 460.
3) a. a O S. 471.
4) a. a. O. S. 457.
5) a. a. O. S. 474.

1. Die Temperaturabhängigkeit des Primärstromes, hervorgerufen durch das Licht der unzerlegten Quarzquecksilberlampe.
2. Der Halleffekt bei diesem Primärstrom bei der Temperatur der flüssigen Luft.
3. Die Temperaturabhängigkeit des kathodenstrahlelektrischen Stromes in Kristallen.
4. Der Halleffekt am kanalstrahlelektrischen Strom in Kristallen.

Die erste und die dritte Arbeit wurden im Laboratorium für sehr tiefe Temperaturen von Hrn. Regierungsrat Dr. Meissner in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin ausgeführt. Flüssige Luft bekamen wir von auswärts, flüssigen Wasserstoff und flüssiges Helium stellten wir selbst her. Ich habe bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs herab gemessen. Messungen an lichtelektrischen Strömen bei der Temperatur des flüssigen Heliums waren technisch noch nicht durchführbar, da das flüssige Helium noch nicht abgehebert werden konnte, und da der Heliumbestand des alten Laboratoriums, den sich Hr. Meissner bekanntlich mühsam selbst aus Helium–Neongemisch ausgefroren hat, noch zu klein und zu kostbar war für komplizierte Versuche.

Hrn. Dr. Meissner bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Einführung in die Technik des Herstellens und des Arbeitens mit flüssigem Wasserstoff sowie für viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung meiner Arbeiten.

1. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs

Schon früher war gefunden worden[1]), daß der lichtelektrische Strom in Zinkblende bei der Temperatur der flüssigen Luft verschwindet. Es wurden ganz helle Zinkblendestücken genommen, größte Intensitäten des unzerlegten Quarzlampenlichts daraufgestrahlt und sehr hohe Felder bis zu 20000 Volt/cm — die Gefahr der Elektrolyse bestand bei 190° Kälte selbst bei diesen Feldern nicht mehr — angelegt, aber ein Strom ließ sich nicht nachweisen. Beim Diamanten sank der Strom auf ungefähr $^1/_9$ seines Wertes bei Zimmertemperatur. Von ungefähr 125° absolut ab blieb der Strom bis zu ungefähr 80°

1) H. Lenz, Ann. d. Phys. 77. S. 474. 1925.

annähernd konstant. Dieses Ergebnis erschien auf den ersten Blick hin merkwürdig: Neben einer großen Temperaturabhängigkeit über 125° absolut eine annähernde Temperaturunabhängigkeit unter 125°. Zur Veranschaulichung seien die bereits veröffentlichten Kurven der Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstroms an Zinkblende und Diamant hier noch einmal wiedergegeben.

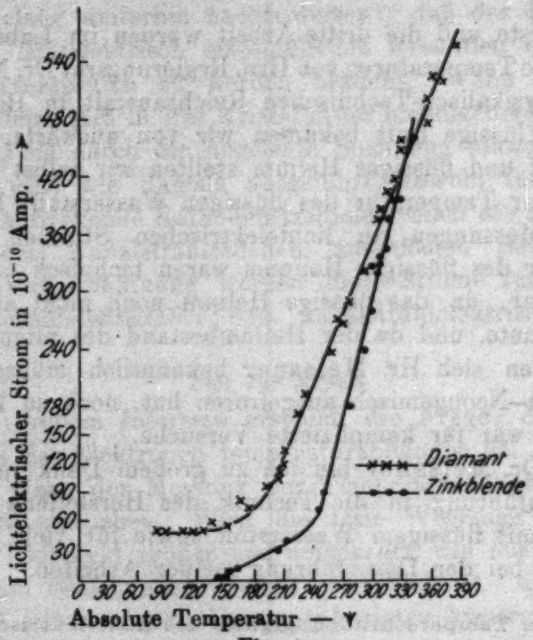


Fig. 1

Um nun zu sehen wie sich der im Diamanten noch vorhandene Reststrom zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs verhält, wurde folgende Versuchsanordnung gewählt.

Am Boden eines lotrechten, unten zugeschmolzenen Rohres von 40 mm lichter Weite, über das ein Dewargefäß geschoben werden konnte, hing ein Hartgummiblock, der zwischen zwei mit Stanniol belegten Elektroden einen Diamanten trug. Der Tafeldiamant maß 6,4·4,0·1,3 mm, lag mit den längsten Kanten an den Elektroden und mit seiner größten Fläche nach oben. Das Rohr war am oberen Ende mit einem mit langer Kitt-

fläche eingekittetem Messingkopf abgeschlossen. In seiner Mitte war, wieder mit breiter Kittung, eine Quarzlinse so eingekittet, daß ihr Brennfleck gerade auf dem Diamanten lag. Am Rande trug er vier Messingrohrstutzen, in die Hartgummidurchführungen lang und gut eingekittet waren. Die Durchbohrungen dieser Durchführungen waren nach oben hin trichterförmig erweitert, um dünne Röhrchen tief einkitten zu können. Durch diese Röhrchen führten die Zuleitungen. Alle Kittungen mußten sehr sorgfältig gemacht werden und durch zwei Pappdeckel, die mit Gummiringen von unten her auf das Glasrohr aufgeschoben waren und zwischen denen Watte als Wärmeschutz lag, gegen den von unten aufsteigenden Strom der verdampfenden flüssigen Luft und vor allem des flüssigen Wasserstoffs geschützt werden, sonst sprangen die Kittstellen und das Rohr war in wenigen Minuten mit flüssiger bzw. fester Luft gefüllt. Zwei der Durchführungen dienten zur Zuleitung der Spannung, die bis zu 3000 Volt einer Hochspannungsmaschine entnommen wurde. Im Stromkreis lag ein Galvanometer. Die anderen beiden Durchführungen dienten zur Einführung des Thermoelements, das an einer Elektrode, dicht neben dem Diamanten angelötet war. Die andere Lötstelle war auf der Temperatur des schmelzenden Eises. Der Kopf des Rohres war am Ende einer über die Tischkante hinausragenden optischen Bank befestigt, auf der noch eine Quarzsammellinse und eine Quarzlampe angebracht waren. Das horizontal ankommende, ungefähr parallele Licht der Quarzlampe wurde durch ein total reflektierendes Quarzprisma von 4 cm Kantenlänge, das auf der aufgekitteten Linse des Rohrkopfes lag, lotrecht nach unten in das Rohr hineinreflektiert. Da bei den Versuchen mit flüssigem Wasserstoff — der ebenso wie die flüssige Luft im offenen Dewargefäß über das Glasrohr geschoben wurde — mit Luft im Rohr nicht experimentiert werden konnte, weil die Luft eben sofort flüssig bzw. fest wird, da aber ferner ein Gas zum Temperaturausgleich vorhanden sein muß, mußte das Rohr evakuiert und Wasserstoff hineingelassen werden. Zu diesem Zwecke ging unterhalb des Messingkopfes ein Pumprohr ab, das entweder mit einer dreistufigen Stahlpumpe mit Kapselpumpe als Vorpumpe oder mit einem Wasserstoffreservoir verbunden werden konnte. Das

umfangreiche Wasserstoffreservoir wurde aus einer Stahlbombe heraus mit Wasserstoff gefüllt, der durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohlerohr geleitet wurde, um Verunreinigungen wegzunehmen. Nun trat bei dieser Methode eine unerwartete Schwierigkeit auf. Wenn an den Kristall die Spannung angelegt wurde, nachdem das Rohr evakuiert und mit dem sehr reinen Wasserstoff gefüllt worden war, so traten zwischen den in ungefähr 3 cm voneinander entfernten, parallel nach

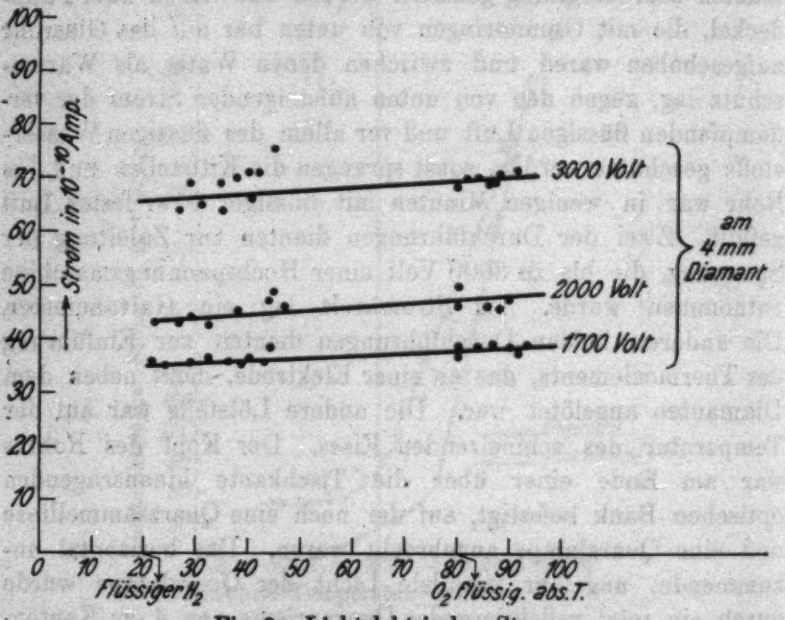


Fig. 2. Lichtelektrischer Strom

unten in das Rohr gehenden, 0,2 mm starken, einfach umsponnenen Zuleitungsdrähten für die Spannung Entladungen auf. Ich versuchte vergeblich, die Entladungen zu unterdrücken, indem ich mit dem Druck auf drei Atmosphären hinaufging, wobei natürlich sofort die Verflüssigung des Wasserstoffs im unteren Teil des Rohres begann. Es blieb nichts anderes übrig, als die Einstellung des Thermoelements auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abzuwarten, dann das Reservoir zu schließen und das Versuchsrohr auszupumpen, was mit der Stahlpumpe augenblicklich gelang. Dann wurde die Spannung im Dunkeln angelegt, um zu kon-

trollieren, ob das Galvanometer auch keinen Ausschlag gab. Dann wurde bestrahlt und der Strom gemessen. Dadurch, daß das Dewargefäß langsam nach unten gezogen wurde, konnten jeweils auch einige Punkte über der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, bzw. der flüssigen Luft gemessen werden.

Tabelle 1

Temperatur absolut	Strom in 10^{-10} Amp. bei einer Spannung von 1700 Volt	2000 Volt	3000 Volt
21°	36	—	—
24	35	—	—
27	—	43	64
29	36	44	69
31	—	—	65
33	36	42	—
35	—	—	64,69
36	36	—	—
38	36	45	70
40	37	—	71
41	—	—	66
42	—	—	71
43	36	—	—
44	38	47	—
45	—	49	75
47	—	46	—
80	37,39	46,50	68
82	—	—	70
84	38	—	70
86	—	46	69
87	39	—	69
88	—	45	70
90	38	48	—
92	37	—	71
93	39	—	—

Fig. 2 und Tab. 1 zeigen das Ergebnis der Untersuchungen: Die Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur für drei verschiedene Spannungen. In dem weiten Temperaturbereich von 20° absolut bis etwa 125° absolut hängt also der Strom nicht mehr wesentlich von der Temperatur ab. Eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit oberhalb 125° absolut ist nicht so leicht zu geben.

Die Hrrn. Gudden und Pohl waren der Ansicht[1]), daß die Abnahme meines Stromes beim Diamanten bzw. sein Ver-

1) B. Gudden und R. Pohl, Physikal. Zeitschr. 1925, Zur Kenntnis der Elektronenleitung in Kristallen.

schwinden bei der Zinkblende bei der Temperatur der flüssigen Luft durch die Änderung der optischen Absorption erklärt werden muß. Der Absorptionsbereich wird im allgemeinen mit fallender Temperatur schmaler und geht nach kürzeren Wellen. Gudden und Pohl haben das sehr schön bei verfärbtem Steinsalz gezeigt.[1]) Wenn also nun die Absorption mit fallender Temperatur in ein Gebiet rückt, wo die Intensitäten der Quecksilberlinien schwächer ist, so muß der Strom natürlich schwächer werden. Ich glaube aber nicht, daß diese Annahme zur Erklärung ausreicht. Wenn die Verschiebung des Maximums der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Diamanten und Zinkblende nicht sehr viel anders ist als bei Steinsalz, so bleibt sie in einem Bereich, wo noch genügend viel starke Quecksilberlinien vorhanden sind. Ich bin immer noch der Ansicht, daß ein anderes, noch unbekanntes Moment den Leitungsmechanismus beeinflußt. Ich werde die Änderung der Absorption untersuchen. Merkwürdig bleibt die plötzliche annähernde Konstanz von 125° absolut abwärts. Ob der Diamant, dessen Atomwärme z. B. ja auch früher sinkt als die anderer Stoffe, hier schon vorzeitig seinen Grundzustand erreicht hat?

2. Der Halleffekt am Diamanten bei der Temperatur der flüssigen Luft

Es war aber noch nicht sicher, ob die Änderung der Lichtabsorption, also die Änderung der Anzahl der Elektronen, allein zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit ausreichte. Die Geschwindigkeit der Elektronen könnte auch temperaturabhängig sein. Es mußte darum die Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge, also des Halleffekts gemessen werden. Ich beschränkte mich darauf, den Halleffekt bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft zu messen.

Die Messung des Halleffekts in flüssiger Luft war schwierig. Zur Messung eines Halleffekts in Kristallen ist ungefähr ein Hauptstrom von 10^{-7} Ampere nötig, sonst dauert die Aufladung der wenig empfindlichen Elektrometer (ungefähr $^1/_5$ Volt/Skt.), die die Hallspannung messen, zu lange. Es war

1) B. Gudden und R. Pohl, Ztschr. f. Physik 34. S. 249.

aber sehr schwierig, genügend Intensität der unzerlegten Quarzlampe in die flüssige Luft hineinzureflektieren. Die Elektrometer konnten nicht empfindlicher gemacht werden, da es infolge des starken Potentialgefälles längs des Diamanten sehr schwer war, durch Versetzen der Hallelektroden Stellen gleichen Potentials vor Einschalten des Magnetfeldes zu finden. Außerdem ist es ja immer unsicher, in der Nähe hoher Spannungen mit sehr empfindlichen Instrumenten zu arbeiten.

Es wurden drei neue Diamanten untersucht, die in Kästchenform geschliffen sind, im Dunkeln tadellos isolieren, bei Belichtung einen guten Strom und Halleffekt gaben, so daß die früher veröffentlichten Messungen, die damals nur an einem Diamanten ausgeführt wurden, nunmehr bestätigt werden konnten. Interessant ist, daß der Halleffekt auch an einem quadratischen Diamanten regelmäßig auftrat, während früher verschiedene Forscher gefunden hatten, daß für den Halleffekt bei der gewöhnlichen Stromleitung der Stromleiter mindestens das Verhältnis 3:2 in der Länge zur Breite haben müsse. Es gelang lange Zeit nicht, den in der flüssigen Luft befindlichen Diamanten so intensiv zu bestrahlen, daß er einen genügend starken Strom gab. Zuerst wurde versucht, ein Gestell aus geschmolzenem Quarz, das die Elektroden und die Stromzuführungen trug, direkt in ein kleines Dewargefäß zu setzen. Der Quarz isolierte jedoch bei Zimmertemperatur nicht genügend und außerdem war es technisch schwierig, alle Metallteile stabil darauf zu befestigen, vor allem in so kleinen Dimensionen, daß die Polschuhe zur Erzielung eines starken Magnetfeldes noch dicht genug beieinander waren. Darauf wurde ein Gestell aus Hartgummi gebaut. Dieses sprang jedoch in flüssiger Luft meistens in Stücke, besonders wegen der Schrauben, die die Metallteile mit dem Diamanten trugen. Schließlich gelang es durch Aussparen aller überflüssigen Teile des Hartgummis und Verwendung von Gallolithschrauben einen Apparat zu bauen, der gut isolierte und in flüssiger Luft doch nicht sprang. Aus Gründen der Raumersparnis sollte der Apparat direkt in die flüssige Luft eines kleinen Dewargefäßes getaucht werden. Das ging aber nicht, weil die flüssige Luft an den vier senkrecht nach unten gehenden Zuleitungsdrähten (zwei für die Hauptspannung, zwei für die

Hallspannung) nie zu sieden aufhörte. Der Apparat mußte also doch erst in ein Glasrohr und dieses in die flüssige Luft eines großen Dewargefäßes gesenkt werden. Mit zwei totalreflektierenden Prismen sollte das wagerecht ankommende Licht der Quarzlampe nunmehr senkrecht nach unten und dann wieder wagerecht an den nunmehr mit seinen großen Flächen senkrecht auf den magnetischen Kraftlinien stehenden Diamanten reflektiert werden. Der Intensitätsverlust bei dieser Reflexion war so groß, der erzielte Strom so schwach, daß von einer weiteren Verwendung dieser Methode abgesehen werden mußte. Dann wurde versucht, einen mit einem Resonanzinduktor betriebenen kleinen Zinkfunken vor den Diamanten zu setzen. Der erhaltene lichtelektrische Strom war zwar groß genug, aber nach kurzer Zeit war der ganze Apparat bestäubt und die Isolation war weg. Als letztes wurde versucht, eine kleine Kapillarquarzlampe vor den Diamanten zu setzen. Ein Quarzrohr von 2 mm lichter Weite und 1 mm Wandung wurde zu einem U-Rohr von 2 cm Schenkelabstand gebogen, wobei der untere wagerechte Teil mit Sauerstoff-Leuchtgasgebläse zu einer Kapillare ausgezogen war. Das heiße U-Rohr wurde unter dem Abzug mit heißem, luft- und wasserfreiem Quecksilber gefüllt. In die Schenkel ragten zwei Eisendrähte als Stromzuführung. Wurde die Kapillare mit einem Bunsenbrenner erhitzt, so entstand ein Quecksilberdampfbogen, der in Luft meistens unruhig, in Wasser und sogar in flüssiger Luft sehr ruhig und intensiv brannte. In flüssiger Luft froren aber bald die oberen Teile der Quecksilberschenkel ein, so daß die Lampe immer platzte. Außerdem waren die Quecksilberlampe sowohl wie der Zinkfunken wegen ihrer Hitze, wegen des Kälteverlustes und wegen des dadurch entstehenden Temperaturgefälles nahe dem abzukühlenden Leiter bedenklich.

Es erschien fast aussichtslos, den Halleffekt bei der Temperatur der flüssigen Luft zu bekommen.

Eine gänzlich andere Versuchsanordnung, unter Verzicht auf jede intensitätsraubende Totalreflexion des erregenden Lichtes führte zu dem gewünschten Ziel. Ein von Hanff und Buest in Berlin angefertigtes Dewargefäß aus Quarz mit vier eingeschmolzenen Bergkristallfenstern (Preis 182 Mark) wurde so zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten gebracht,

daß das gesammelte, schwach konvergent gemachte Licht einer Quarzlampe durch den kegelförmig durchbohrten Polschuh direkt in das Innere des Dewargefäßes senkrecht auf den Diamanten fiel. Die Hartgummifassung (Fig. 3) hing, wie Bild 1 und 2, Taf. XII zeigt, an demselben Messingkopf, der in Abschnitt 1 beschrieben wurde, nur daß an Stelle der Thermoelementsdrähte die Zuleitungen zu den Hallelektroden hindurchgingen, und daß der Kopf in einem Schliff saß, so daß er mit dem ganzen Apparat zur Einstellung der Hall-

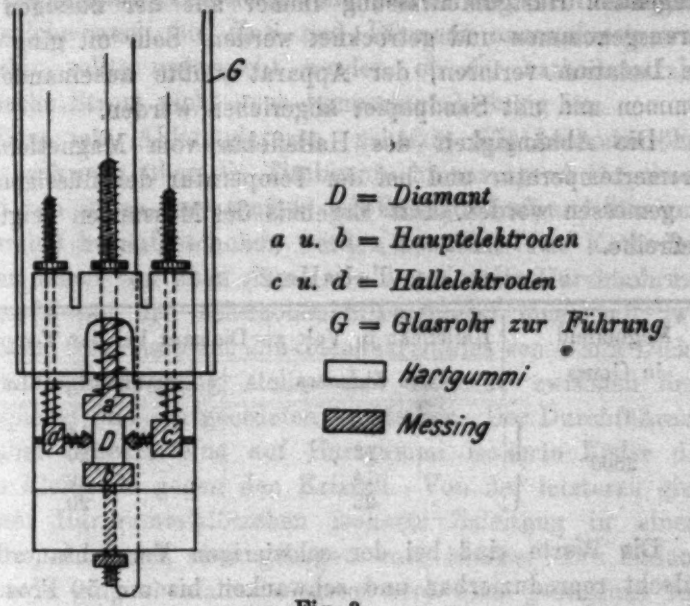


Fig. 3

elektroden leicht herausgenommen werden konnte. Das untere Ende des Glasrohres, das nur mehr als Führung diente, war abgesprengt, so daß der Diamant von dem Lichte direkt getroffen wurde. Nachdem der Halleffekt bei Zimmertemperatur gemessen worden war, wurde so viel flüssige Luft eingeblasen, daß die untere Hauptelektrode (*b* in der Photographie und Fig. 3) gerade noch von flüssiger Luft umspült wurde. An der oberen Elektrode war ein Thermoelement befestigt zur Temperaturmessung. Die Quarzlampe wurde sehr überlastet, der Vorschaltwiderstand bis auf wenige Ohm ausgeschaltet und die Lampe mit einem Ventilator kräftig luftgekühlt. Sämtliche Zuleitungen

zu den Elektrometern waren auf Bernstein isoliert in geerdete Metallrohre eingeschlossen, Störungen waren nicht vorhanden, die Isolation war vorzüglich, der in flüssiger Luft erzielte Strom $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ampere, also stark genug, um einen Halleffekt schnell und einwandfrei zu messen. Die zur Messung des Halleffekts nötige Nullstelle war sehr schwer zu bekommen. Um die Hallelektroden vorsichtig, d. h. ohne die Kante des Diamanten zu verschmieren, abzuheben und ein Stück weiterzusetzen, mußte der Messingkopf mit der an den vier Zuleitungen hängenden Hartgummifassung immer aus der flüssigen Luft herausgenommen und getrocknet werden. Sehr oft ging dabei die Isolation verloren, der Apparat mußte auseinander genommen und mit Sandpapier abgerieben werden.

Die Abhängigkeit des Halleffekts vom Magnetfeld bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft ist gemessen worden. Das Ergebnis der Messungen zeigt eine Meßreihe.

Tabelle 2

Magnetfeld in Gauss	Halleffekt in Volt an Diamant bei der Temperatur	
	des Zimmers	der flüssigen Luft
2800	20	14
	12	20
	14	19
	23	20

Die Werte sind bei der schwierigen Versuchsanordnung schlecht reproduzierbar und schwanken bis um 50 Proz. Es geht aber aus den Messungen deutlich hervor, daß der Halleffekt bei der Temperatur der flüssigen Luft von derselben Größenordnung ist wie bei Zimmertemperatur. Darauf kommt es aber hier allein an. Die freie Weglänge der Elektronen ist also ungefähr die gleiche. Vielleicht tritt eine Änderung der freien Weglänge erst noch weiter gegen den absoluten Nullpunkt hin auf.

3. Die Temperaturabhängigkeit des kathodenstrahlelektrischen Stromes in Zinkblende bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs

Zur Vervollständigung der obigen Ergebnisse über die Elektronenbewegung in Kristallen wurde die Temperatur-

abhängigkeit des früher gefundenen und an anderer Stelle beschriebenen kathodenstrahlelektrischen Stromes[1]) untersucht, der durch Eindringen von Kathodenstrahlelektronen in Zinkblende entsteht, wenn an derselben eine Spannung liegt. Die Kathodenstrahlen erwiesen sich als neues Mittel zur Erzeugung eines Elektronenstromes in Kristallen. Wenn man nur die Bewegung von freien im Kristallgitter befindlichen Elektronen untersuchen will, so sind sie der Anregung durch Licht sogar vorzuziehen, da nach der von Gudden und Pohl an verfärbtem NaCl gefundenen Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption eine solche auch bei ZnS und Diamant anzunehmen war. Immerhin sollte untersucht werden, ob der kathodenstrahlelektrische Strom nicht auch temperaturabhängig ist.

Eine mit Akkumulatoren geheizte Glühkathodenröhre wurde senkrecht über die Tischkante hinausragend aufgebaut, so daß von unten Dewargefäße mit flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff heraufgeschoben werden konnten. Die Kathodenstrahlen fielen von oben durch die 5 mm weite Durchbohrung der Anode auf den schwachen Silberspiegel eines mit zwei Schrauben festgehaltenen Zinkblendekristalles von 4 mm Dicke. Ein Stanniolpolsterring stellte den Kontakt zwischen dem Silberspiegel und der geerdeten Anode her. Der Durchführung gegenüber drückte eine auf Hartgummi isolierte Feder die andere Elektrode gegen den Kristall. Von der letzteren ging eine auf Hartgummiklötzchen isolierte Zuleitung in einem Glasrohr, das nach oben gebogen war, heraus. Die Erdung der Anode ging ebenfalls in einem nach oben gebogenen Ansatzrohr heraus. Die beiden Kittstellen und der Schliff der Glühkathode waren wieder durch Pappdeckel zur Wärmeisolation gegen den von unten aufsteigenden Strom kalter Luft und kalten Wasserstoffs geschützt. Die Röhre wurde mit Wasserstrahl-, Vollmer- und Siemensscher Quecksilberlichtbogenpumpe evakuiert. Betrieben wurde die Röhre mit einem Öltransformator und einer 500-Perioden-Wechselstrommaschine. Die Hochspannung wurde mit einem Glühventil gleichgerichtet. Das Glühventil wurde mit einem primitiven, provisorischen auf Hochspannung isolierten Heiztransformator durch zwei

1) H. Lenz, Physikal. Zeitschr. S. 365. 1925; Ann. d. Phys. 77. S. 471. 1925.

Phasen des Drehstromnetzes geheizt. Zur Erzielung einer einigermaßen konstanten Spannung wurde ein großer Meirowsky-Kondensator parallel geschaltet. Der Draht, der von der gegen den Kristall drückenden Elektrode ausging, führte über ein Galvanometer zu einer 3000-Volt-Maschine, die einseitig geerdet war.

Es wurde bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs und bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gemessen. Es wurde jedesmal vorher geprüft, ob der Kristall im Dunkeln isolierte, ob auch ohne Spannung am Kristall beim Auftreffen der Kathodenstrahlen kein Strom auftrat und welchen Strom das Licht des Glühfadens erzeugte. Der letztere wurde berücksichtigt. Die Spannung am Kristall wurde stets kommutiert, was aber auf die Stromstärke keinen Einfluß hatte.

Die Ergebnisse sind hier wiedergegeben.

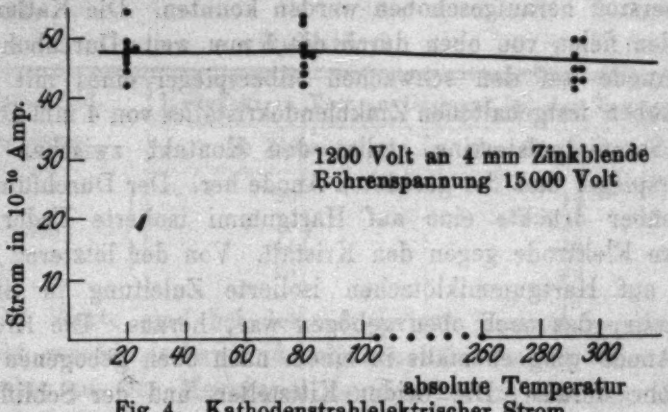


Fig. 4. Kathodenstrahlelektrischer Strom

Tabelle 3

	Temperatur		
	Zimmer	flüss. Stickstoff	flüss. Wasserstoff
Kathodenstrahl-elektrischer Strom in 10^{-10} Ampere	46	47	49
	42	47	48
	44	45	42
	42	44	45
	Spannung am Kristall kommutiert		
	49	52	46
	41	53	47
	49	42	54
	44	48	48

Es zeigte sich also, daß der durch Kathodenstrahlen erzeugte Strom im Innern von Zinkblende von der Temperatur unabhängig ist. Aus Sorge um das wertvolle Material wurde davon abgesehen, auch Diamanten mit Kathodenstrahlen zu beschießen. Es ist jedoch nach dem bisher gewonnenen Bild wahrscheinlich, daß er sich ebenso verhält wie Zinkblende.

4. Der Halleffekt am kanalstrahlelektrischen Strom bei der Zinkblende

Daß der kathodenstrahlelektrische Strom, ebenso wie der lichtelektrische Primärstrom ein Elektronenstrom sei, lag zwar nahe, könnte aber wieder nur durch Auffindung des Halleffekts bewiesen werden. Da es aber nun unmöglich ist, einen Kathodenstrahl so zu schützen, daß er bei Anwendung starker Magnetfelder nicht abgelenkt wird, ist eine notwendige Vorbedingung für eine so schwierige Halleffektsmessung, die Konstanz aller Verhältnisse, nicht erfüllt. Deshalb wurde an Stelle des Kathodenstrahls ein Kanalstrahl zum Bombardement des Kristalls verwendet.

Die Anordnung war folgende:

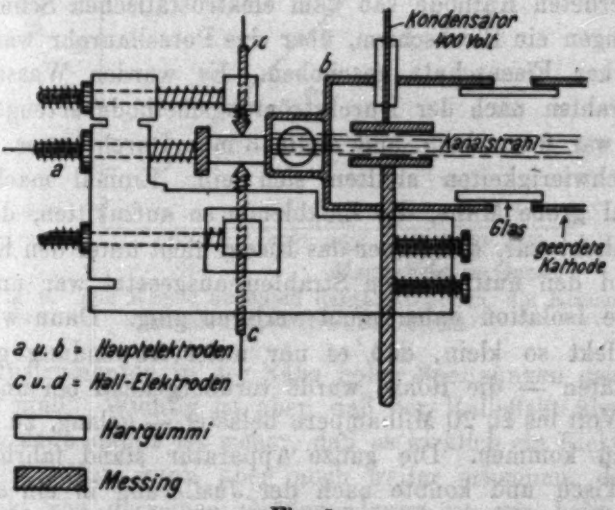


Fig. 5

Ein wagerechtes Kanalstrahlrohr aus Porzellan — das war nötig, die im Magnetfeld abgelenkten Kathodenstrahlen würden ein Glasrohr bald zersprengen — wurde durch Ölpumpe, Gaedepumpe und Glasdiffusionspumpe evakuiert. Die

geerdete Kathode trug auf einem Glasrohr aufgekittet frei und isoliert einen Beobachtungsraum, an dessen Ende sich ein Absatz mit einem Fenster befand, so daß man das Auftreffen der Kanalstrahlen auf einen Zinksulfidschirm an der Abschlußwand des Rohres beobachten konnte (vgl. Bild 3, Taf. XIII u. Fig. 5). In der Abschlußwand, die als die eine Hauptelektrode diente, war ein rechteckiges, senkrechtes, kleines Loch, auf das Zinkblendestücke von der Form einer Streichholzschachtel mit der kleinsten Fläche aufgekittet werden konnten. Den Kanalstrahlen zugekehrt war wieder eine schwach silberbestäubte Schicht. Die Röhre trug ein Hartgummigestell, aus dem heraus eine zweite Hauptelektrode auf die gegenüberliegende schmalste Fläche des Kristalls und zwei Hallelektroden auf die Längskanten des Kristalls drückten. Im Beobachtungsraum befand sich an einem Kondensator ein elektrisches Feld, das die geladenen Kanalstrahlteilchen herausnahm. Es blieben also nur die ungeladenen Teilchen übrig, die auf den Kristall auffielen. Die Einschaltung des magnetischen Feldes beeinflußte dieselben nicht und daher blieb der Strom im Kristall konstant. Auf der geerdeten Kathode saß zum elektrostatischen Schutz der Zuleitungen ein Blechschirm, über das Porzellanrohr war noch ein dicker Eisenschutz geschoben. Es wurden Wasserstoffkanalstrahlen nach der Durchströmungsmethode erzeugt, der Kanal war 6 cm lang und hatte 3 mm Durchmesser. Zwei Hauptschwierigkeiten stellten sich ein. Einmal machte es jedesmal große Mühe, die Zinkblende so aufzukitten, daß die Röhre dicht war, daß ferner das Picein nicht unter den Kristall floß und den auftreffenden Strahlen ausgesetzt war und daß die gute Isolation dabei nicht verloren ging. Dann war der Stromeffekt so klein, daß es nur unter Anwendung größter Intensitäten — die Röhre wurde vorübergehend bei ungefähr 30000 Volt bis zu 20 Milliampere belastet — gelang, zu Resultaten zu kommen. Die ganze Apparatur stand fahrbar auf einem Tisch und konnte nach der Justierung in ein starkes Magnetfeld hineingeschoben werden. Durch die durchbohrten Polschuhe des Magneten konnte der Kristall bestrahlt und der Halleffekt des lichtelektrischen Primärstromes zum Vergleich gemessen werden, ohne daß an der ganzen Apparatur etwas geändert zu werden brauchte.

Der Halleffekt wurde beim lichtelektrischen Strom sowohl wie beim kanalstrahlelektrischen Strom bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen. In der Tab. 4 und der Fig. 6 sind die Werte angegeben. Sie sind nicht scharf definiert und nicht gut reproduzierbar; das liegt eben daran, daß mit empfind-

Tabelle 4

Magnetfeld in Gauss	Halleffekt in Volt/cm an ZnS, hervorgerufen durch	
	Licht	Kanalstrahlen
6350	60	40
4400	47	38
3500	22	—
5500	55	55
6350	—	56

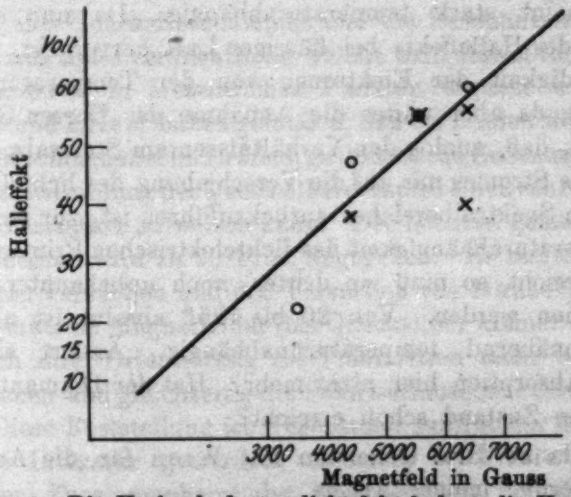


Fig. 6. Die Kreise bedeuten lichtelektrischen, die Kreuze kanalstrahlelektrischen Strom

lichen Instrumenten in der Nähe hoher Spannungen gearbeitet werden muß. Wichtig ist aber, daß der Halleffekt überhaupt auftritt, denn damit ist sicher, daß es wirklich ein Elektronenstrom ist. Man kann aber noch weiter erkennen, daß der Halleffekt von derselben Größenordnung ist wie beim lichtelektrischen Strom und daß er mit dem Magnetfeld ansteigt.

Zusammenfassung

Ein Elektronenstrom in Kristallen kann sowohl durch Bestrahlung mit Licht senkrecht zur Richtung des elektrischen

Feldes, als auch durch Beschießen mit Kathodenstrahlen in Richtung des elektrischen Feldes erzeugt werden. Daß beide Elektronenströme sind, zeigt das Auftreten des Halleffekts. Aus der Messung des Halleffektes bei Zimmertemperatur und bei flüssiger Luft folgt, daß die freie Weglänge der Elektronen bis zur flüssigen Luft herunter unabhängig von der Temperatur ist. Der durch Kathodenstrahlen erzeugte Elektronenstrom ist bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffes herunter von der Temperatur unabhängig. Daher ist dieser Strom besonders gut zur Untersuchung der Elektronenbewegung im Kristall geeignet. Der licht elektrische Strom am Diamanten bei Bestrahlung mit dem unzerlegten Licht der Quarzquecksilberlampe ist oberhalb 125° absolut stark temperaturabhängig. Da nun aus der Messung des Halleffekts bei flüssiger Luft hervorgeht, daß die Geschwindigkeit der Elektronen von der Temperatur unabhängig ist, da aber weiter die Annahme der Herren Gudden und Pohl, daß, analog den Verhältnissen am Steinsalz, die Abnahme des Stromes nur auf die Verschiebung des lichtelektrisch wirksamen Spektralbereiches zurückzuführen ist, zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes nicht ausreicht, so muß ein dritter, noch unbekannter Faktor angenommen werden. Von 20 bis 125° absolut ist aber der Strom annähernd temperaturunabhängig. Ändert sich die optische Absorption hier nicht mehr? Hat der Diamant seinen wärmelosen Zustand schon erreicht?

Ich danke Hrn. Geheimen Rat Wien für die Anregung und Förderung meiner Arbeit.

Hrn. Präsidenten Paschen und Hrn. Regierungsrat Dr. Meissner sowie vielen Herren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danke ich für alle Unterstützung meiner Arbeiten während meines Aufenthaltes daselbst.

Hrn. Bergrat Dr. H. Lotz in Berlin danke ich für die Schenkung von drei schönen Diamanten, die dem dauernden Mangel an guten Diamanten für immer abhalf. Das geschah durch Vermittlung von Hrn. Geheimrat Kaiser in München, dem ich hierfür besonders verpflichtet bin.

München, Physikal. Institut d. Universität, Februar 1927.

(Eingegangen 14. Februar 1927)

3. *Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes und ihre Beeinflussung durch Magnetfelder und Zusatzgase;* *von Victor v. Keussler*

Einleitung

Vor etwa drei Jahren haben R. W. Wood und A. Ellett[1]) interessante Versuche über die zuerst von Lord Rayleigh[2]) beobachtete Polarisation der Resonanzstrahlung der Linie 2536,7 des Quecksilberdampfes und die Resonanzstrahlung des Natriumdampfes veröffentlicht, welche bald darauf von W. Hanle und anderen in wesentlichen Punkten ergänzt worden sind. Wood und Ellett haben gefunden, daß bei Fehlen störender Einflüsse (das magnetische Erdfeld, gaskinetische Zusammenstöße) die Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes einen sehr hohen Grad von Polarisation aufweisen kann. Der höchste gemessene Polarisationsgrad wird zu 90 Proz. angegeben. Es zeigte sich ferner bei ihren Versuchen und den Versuchen von Hanle[3]), daß schon sehr schwache Magnetfelder (bei Quecksilber kleiner als 1 Gauss) je nach ihrer Orientierung die Polarisation mehr oder weniger schwächen und gleichzeitig die Polarisationsebene drehen können.

Diese Feststellung ist Gegenstand zahlreicher Erörterungen in der Literatur geworden, nachdem W. Hanle[4]) als erster auf den Zusammenhang der magnetischen Beeinflussung der Resonanzstrahlung mit dem Zeemaneffekt hingewiesen hat.

Die von G. Joos[5]), P. Pringsheim[6]) und G. Breit[7]) ent-

1) R. W. Wood u. A. Ellett, Proc. Roy. Soc. 103. S. 396. 1923; Phys. Rev. 24. 243. 1924.

2) Lord Rayleigh, Proc. of Roy. Soc. 102. S. 190. 1922.

3) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. 30. S. 93. 1924.

4) W. Hanle, Naturw. 11. S. 690. 1923.

5) G. Joos, Phys. Zeitschr. 25. S. 130. 1924.

6) P. Pringsheim, Naturw. 12. S. 247. 1924; Zeitschr. f. Phys. 23. S. 324. 1924.

7) G. Breit, Phil. Mag. 47. S. 832. 1924.

wickelte Quantentheorie der Polarisation der Resonanzstrahlung in Magnetfeldern beruht auf der von P. D. Foote, A. E. Ruark und F. L. Mohler[1]) noch vor den Versuchen von Wood und Ellett aus der Diskussion der anomalen Aufspaltung der D_2-Linie der Alkalispektren gezogenen Folgerung, daß in einem Magnetfelde bei vollständiger Polarisation der anregenden Strahlung von den unter normalen Bedingungen auftretenden Komponenten der Zeemanaufspaltung nur einige in der Resonanzstrahlung erscheinen können. Sie gestattet unter Anwendung des Auswahlprinzips für die magnetische Quantenzahl auf die Übergänge zwischen den magnetischen Energieniveaus des Zeemanschemas aus den Intensitäten der π- und σ-Komponenten sowohl den Polarisationsgrad, als auch die Lage der Polarisationsebene für den Grenzfall zu berechnen, daß die durch das Feld aufgezwungene Periode klein ist gegenüber der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes des Atoms.

Auch bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes kann nach W. Heisenberg[2]) der Polarisationszustand der Resonanzstrahlung auf Grund der im Sinne des Korrespondenzprinzips naheliegenden Voraussetzung berechnet werden, daß die Polarisation ohne Magnetfeld die gleiche ist, wie in einem Magnetfelde, das parallel dem elektrischen Vektor des erregenden Lichtes verläuft. Unter Zugrundelegung einer magnetischen Aufspaltung der Linie 2536,7 in ein Triplett ergibt sich bei Anregung mit linear polarisiertem Lichte eine vollständige Polarisation der Quecksilberresonanzstrahlung, da nur die π-Komponente allein absorbiert und reemittiert werden kann. Dagegen ergeben sich für Natrium bei Anregung mit der D_2-Linie nur 60 Proz. Polarisation, weil die Absorption der π-Komponenten in diesem Falle zur Emission der vom selben Energieniveau ausgehenden σ-Komponenten Anlaß gibt.

Für den Zwischenfall, daß ein Feld zwar vorhanden ist, die durch dieses verursachte Periode aber von derselben Größenordnung ist, wie die Verweilzeit der Atome, muß zur Berechnung des Polarisationszustandes des Resonanzlichtes ein klassischer Ersatzoszillator herangezogen werden.[3]) Es gelingt auf

1) P. D. Foote, A. E. Ruark und F. L. Mohler, Journ. of Opt. Soc. 7. S. 415. 1923.
2) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 617. 1925.
3) G. Breit, Journ. of Opt. Soc. 10. S. 439. 1925.

diese Weise den Gang der Depolarisation der Resonanzstrahlung durch ein parallel zur Beobachtungsrichtung orientiertes Magnetfeld und die dabei auftretende von W. Hanle[1]) bei Quecksilber, von A. Ellett[2]) bei Natrium beobachtete Drehung der Polarisationsebene quantitativ wiederzugeben. In ähnlicher Weise hat auch Hanle[3]) die von ihm beobachtete Beeinflussung der Resonanzstrahlung von Quecksilber durch elektrische Felder, unter anderem eine elliptische Polarisation, auf den beginnenden Starkeffekt zurückgeführt und unter Zuhilfenahme eines klassischen Ersatzmodells (anharmonischer Oszillator), sowie auf quantentheoretischer Grundlage erörtert.

Neuerdings können Resonanzphänomene nach der Quantenmechanik von W. Heisenberg und der Wellenmechanik von Schrödinger behandelt werden[4]), so daß die Hoffnung auf eine in sich geschlossene Theorie der Polarisation der Resonanzstrahlung begründet erscheint.

Die Versuchsergebnisse von Wood und Ellett und von Hanle stimmen mit den Forderungen der Theorie im allgemeinen qualitativ überein. In einem Falle jedoch liegt zwischen den Forderungen der Theorie und den Meßergebnissen von Wood und Ellet eine Unstimmigkeit vor, nämlich beim Gang der Depolarisation durch ein Magnetfeld, das senkrecht zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes und parallel zur Beobachtungsrichtung orientiert ist. Nach ihren Messungen erfolgt die Abnahme der Polarisation mit zunehmender Stärke des Magnetfeldes exponentiell, während sich aus der Theorie ein anderer Zusammenhang ergibt.

In einer in der Physikalischen Zeitschrift kürzlich erschienenen Mitteilung[5]) hat der Verfasser gezeigt, daß auch in diesem Falle bei Anwendung einer genaueren Methode zur Polarisationsmessung sich sowohl für den Gang der Depolarisation, als auch für die mit ihr verbundene Drehung der Polarisationsebene vollkommene Übereinstimmung zwischen

1) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. 30. S. 93. 1924.
2) A. Ellett, Journ. of Opt. Soc. 10. S. 427. 1925.
3) W. Hanle, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 346. 1926.
4) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 557. 1926; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 81. S. 109. 1926.
5) V. v. Keussler, Phys. Zeitschr. 27. S. 313. 1926.

Beobachtung und Theorie ergibt. Die Abweichungen der Wood-Ellettschen Kurve von der theoretischen konnten durch die Ungenauigkeit ihrer Messungen erklärt werden. Wood und Ellett benutzen zur Messung der Polarisation bei Quecksilber ein Doppelbildprisma, wobei das Verhältnis der Intensitäten der beiden durch das Doppelbildprisma erzeugten Bilder dem umgekehrten Verhältnis der Belichtungszeiten gleichgesetzt wird, die so gewählt sind, daß die Schwärzung des schwächeren Bildes bei längerer Belichtung der des stärkeren bei kürzerer Belichtung gerade gleichkommt. Das Schwarzschildsche Schwärzungsgesetz findet dabei anscheinend keine Berücksichtigung. Auch muß bei dieser Art der Messung durch die unvermeidlichen Schwankungen der zur Anregung der Resonanzstrahlung benutzten Quecksilberlampe die Genauigkeit der einzelnen Meßwerte erheblich herabgesetzt werden. Aus den angeführten Gründen muß auch der von Wood und Ellett ohne Magnetfeld gemessene Polarisationsgrad von 90 Proz. unsicher erscheinen.

Im folgenden sollen neben einer ausführlichen Mitteilung über die Art und Weise, auf welche die bereits veröffentlichten Versuche über Depolarisation durch schwache Magnetfelder ausgeführt wurden, weitere Versuche beschrieben werden, die insbesondere die Abhängigkeit der Polarisation vom Druck des Quecksilberdampfes, den Einfluß starker Magnetfelder und die Depolarisation durch fremde Gase, über welche nur ganz vereinzelte Beobachtungen von Wood[1]) vorliegen, zum Gegenstand haben.

Zuerst wurde versucht, durch photometrische Auswertung photographischer Aufnahmen eines durch Kombination eines aus einem Keil aus rechtsdrehendem und einem solchen aus linksdrehendem Quarz bestehenden Doppelquarzprisma mit einem Nicol erzeugten Streifensystems mit Hilfe eines Koch-Goosschen Registrierphotometers die Polarisation genau zu messen. Diese Art der Messung hat gegenüber der von Wood und Ellett angewandten den Vorteil, daß sie gestattet, zusammen mit dem Polarisationsgrad die Lage der Polarisationsebene zu bestimmen. Auch geben bei ihrer Anwendung Inten-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 44. S. 1007. 1922.

sitätsschwankungen keinen Anlaß zu Fehlern, da der Polarisationszustand der Resonanzstrahlung aus einer einzigen Aufnahme entnommen werden kann. Der Zusammenhang zwischen dem Photometerausschlag und der wahren Lichtintensität kann durch Drucken von Intensitätsmarken ermittelt werden.

Es zeigte sich aber sehr bald, daß obige Methode nur bei gut parallelem Licht anwendbar ist. Kommen in dem das Quarzprisma durchsetzenden Licht Strahlen vor, die einen Winkel mit der optischen Achse bilden, so tritt auch bei vollständiger Polarisation eine Schwärzung der Streifenminima ein, deren Stärke, wie sich bei Aufnahmen mit verschiedengroßen Objektivblenden ergab, von der Öffnung des die Quarzkeile durchsetzenden Lichtbündels abhängt. Ein hinreichend paralleler Strahlengang kann aber auch bei Benutzung einer Flußspatlinse zwischen der Lichtquelle und dem Doppelquarzprisma nur durch nahezu punktförmige Abblendung der ersteren erzielt werden, was in unserem Falle zu mehrstündigen Belichtungen führen würde. Aus diesem Grunde wurde auf die Anwendung eines photographischen Verfahrens verzichtet und eine lichtelektrische Methode zur Polarisationsmessung ausgearbeitet, mit deren Hilfe es möglich wurde, die Polarisation im Ultraviolett bei verschiedenen Versuchsbedingungen genau zu messen.

Das Licht, dessen Polarisationszustand untersucht werden soll, tritt durch einen drehbaren ultraviolettdurchlässigen Nicol in eine empfindliche Photozelle für Ultraviolett. Die vom Nicol durchgelassene Intensität ist dem Ausschlag des mit der Zelle verbundenen Elektrometers proportional. Wird die Intensität I in Abhängigkeit vom Azimut φ des Nicols gemessen, so ergibt sich, falls das zu untersuchende Licht teilweise polarisiert ist, eine $\sin^2$-Kurve, der sich eine konstante Intensität überlagert (Fig. 1). Der Polarisationsgrad P berechnet sich aus der Größe des Maximums und der Größe des Minimums der Kurve zu

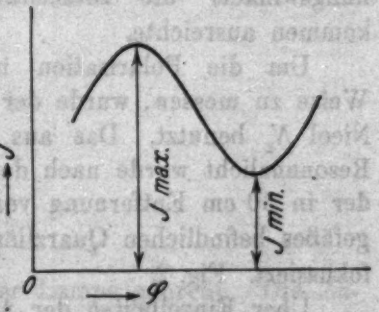


Fig. 1

$$P = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (1)$$

Die jeweilige Lage der Polarisationsebene läßt sich aus der Lage eines Maximums bzw. eines Minimums ermitteln. Ist sie vorher bekannt, so genügen zur Berechnung des Polarisationsgrades nur zwei Messungen: die eine bei einer Maximum-, die andere bei einer Minimumstellung des Nicols.

Versuchsanordnung

Zur Erzeugung der zu untersuchenden Resonanzstrahlung wurde das Licht der Quecksilberlampe Q durch die Quarzlinse L_1 (Durchmesser 34 mm, Brennweite etwa 30 cm) durch den ultraviolettdurchlässigen Nicol N_1 in das Resonanzgefäß geworfen. Der Lichtweg zwischen Q und L_1 war zur Vermeidung von Streulicht mit schwarzem Papier abgedeckt, was sich als besonders wirksam erwies. Der Abstand zwischen der Linse L_1 und dem Resonanzgefäß betrug 50 cm. Ein so kleiner Öffnungswinkel von nur 4° war mit Absicht gewählt, weil bei größeren Öffnungswinkeln der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes eine Komponente in der Einstrahlrichtung bekommt, was eine Verminderung der Polarisation der Resonanzstrahlung bei seitlicher Beobachtung zur Folge haben muß, die sich bei der Auswertung der Messungen schwer berücksichtigen läßt. Es erwies sich im Laufe der Untersuchung, daß auch bei Benutzung dieses kleinen Öffnungswinkels die Intensität der Resonanzstrahlung vollkommen ausreichte.

Um die Polarisation in der obenauseinandergesetzten Weise zu messen, wurde der ultraviolettdurchlässige drehbare Nicol N_2 benutzt. Das aus dem Austrittsfenster kommende Resonanzlicht wurde nach dem Durchsetzen des Nicols mittels der in 30 cm Entfernung vom Austrittsfenster des Resonanzgefäßes befindlichen Quarzlinse L_2 auf die Kathode der Zelle fokussiert. Fig. 2.

Über Einzelheiten der Apparatur ist folgendes zu sagen.

1. *Die Lichtquelle.* Die als Lichtquelle zur Erzeugung von Resonanzstrahlung benutzte Quecksilberlampe war eine von der Firma Wilhelm Ulbrich-Jena bezogene horizontale Quarzquecksilberlampe, mit eingeschmolzenen Elektroden. Zur

Vermeidung der Selbstumkehr der Linie 2536,7 brannte sie unter Wasser in einem großen mit durchströmendem Wasser gefüllten Kasten aus Zinkblech. Auch wurde zum selben Zweck der Quecksilberlichtbogen vermittels eines kleinen Elektromagneten, der zum Schutz gegen das Wasser mit Picein über-

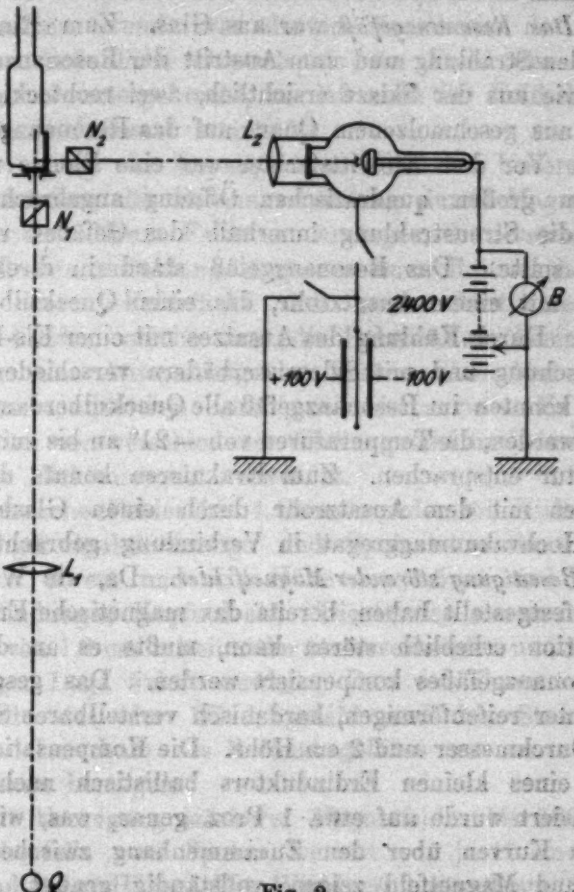


Fig. 2

strichen war, an die Wandung der Lampe gepreßt. Die Zuleitungen zur Lampe und zum Elektromagneten waren durch Gummischläuche gegen das Wasser geschützt. Um ein Ausgehen der Lampe zu verhindern, war in den Stromkreis eine Drosselspule als Selbstinduktion eingeschaltet. Versuche ergaben, daß die Konstanz der Lichtintensität bei Benutzung

einer Drosselspule im wesentlichen von der Stromstärke abhängt. Die besten Verhältnisse wurden bei einer Stromstärke von 1,6 Amp. und einer Elektrodenspannung von 30 Volt erzielt. Die nachgebliebenen unvermeidlichen Schwankungen in der Intensität ließen sich durch Häufung der Beobachtungen ausgleichen.

2. *Das Resonanzgefäß* war aus Glas. Zum Eintritt der erregenden Strahlung und zum Austritt der Resonanzstrahlung waren, wie aus der Skizze ersichtlich, zwei rechteckige dünne Platten aus geschmolzenem Quarz auf das Resonanzgefäß aufgekittet. Vor dem Eintrittsfenster war eine Blende mit einer 7×7 mm großen quadratischen Öffnung angebracht, durch welche die Streustrahlung innerhalb des Gefäßes vermieden werden sollte. Das Resonanzgefäß stand in direkter Verbindung mit einem Ansatzrohr, das einen Quecksilbertropfen enthielt. Durch Kühlung des Ansatzes mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung und mit Salzwasserbädern verschiedener Temperatur konnten im Resonanzgefäß alle Quecksilberdampfdrucke erzeugt werden, die Temperaturen von $-21°$ an bis zur Zimmertemperatur entsprachen. Zum Evakuieren konnte das Gefäß zusammen mit dem Ansatzrohr durch einen Glashahn mit einem Hochvakuumaggregat in Verbindung gebracht werden.

3. *Beseitigung störender Magnetfelder.* Da, wie Wood und Ellett festgestellt haben, bereits das magnetische Erdfeld die Polarisation erheblich stören kann, mußte es an der Stelle des Resonanzgefäßes kompensiert werden. Das geschah mit Hilfe einer reifenförmigen, kardanisch verstellbaren Spule von 36 cm Durchmesser und 2 cm Höhe. Die Kompensation wurde mittels eines kleinen Erdinduktors ballistisch nachgewiesen. Kompensiert wurde auf etwa 1 Proz. genau, was, wie die erhaltenen Kurven über den Zusammenhang zwischen Polarisation und Magnetfeld zeigen, vollständig genügt. Das von dem zum Vortreiben des Bogens der Quecksilberlampe dienenden Elektromagneten an der Stelle des Resonanzgefäßes erzeugte Magnetfeld war sehr schwach und so homogen, daß es zusammen mit dem Erdfelde leicht kompensiert werden konnte.

Alle benutzten Stative, Klammern und sonstige Gegenstände, die sich in der Nähe der Apparatur befanden, waren aus Messing oder anderem unmagnetischen Material. Die be-

nutzten Widerstände waren zur Vermeidung von Streufeldern induktionsfrei. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchung, daß auch die Streufelder von Meßinstrumenten unter Umständen schädlich werden können. Deshalb wurden nach Möglichkeit Hitzdrahtinstrumente zur Strommessung verwendet, bzw. wurden die Instrumente hinreichend weit von der Apparatur aufgestellt. Aus demselben Grunde war die im Stromkreise der Quecksilberlampe befindliche Drosselspule am Ende des Experimentierraumes untergebracht, so daß auch ihr Feld die Versuche nicht beeinflussen konnte.

4. *Erzeugung von Magnetfeldern.* Bei der Untersuchung der Beeinflussung der Resonanzstrahlung durch Magnetfelder handelt es sich darum, Felder zu erzeugen, die innerhalb des von der Resonanzstrahlung eingenommenen Raumes homogen sind und deren Feldstärke sich genau bestimmen läßt. Schwache Felder, welche nur die Polarisation beeinflussen, nicht aber eine Aufspaltung der Resonanzlinie herbeiführen sollen, müssen außerdem beliebig orientierbar sein. Es wurden daher Spulen von verschiedener Windungszahl und ein Ruhmkorffscher Elektromagnet verwendet.

a) Schwache Felder bis 4 Gauss wurden mit Hilfe zweier reifenförmiger Spulen erzeugt. Jede Spule hatte einen Durchmesser von 30 cm und eine Höhe von 1,5 cm und bestand aus 12 Windungen Kupferdraht. Die Spulen waren in einem Abstande von 1,2 cm miteinander starr verbunden und konnten in beliebiger Lage fixiert werden. Das von ihnen erzeugte Feld wurde aus der Windungszahl und der Stromstärke berechnet. Innerhalb des Resonanzgefäßes war es auf etwa 1 Proz. genau homogen.

b) Zur Erzeugung stärkerer Magnetfelder bis 500 Gauss wurden ebenfalls zwei Spulen benutzt von je 15 cm Durchmesser und 8 cm Höhe. Die Wicklung bestand aus je etwa 1000 Windungen 1 mm starken lackierten Kupferdrahtes, die in einer Schichtdicke von 15 mm übereinander lagen. Den Kern der Spule bildete ein doppelwandiger Zylinder aus Zinkblech, der von Wasser durchflossen wurde, was außer der Kühlung der Spule namentlich die Heizwirkung der Spule auf das Resonanzgefäß ausschließen sollte. Die Feldstärke wurde durch Rechnung ermittelt.

c) Die Polschuhe des bei Versuchen mit starken Magnetfeldern bis zu 8000 Gauss verwendeten Ruhmkorffschen Elektromagneten hatten zylindrische Form. Der Polabstand betrug 12 mm. Die Feldstärke wurde an Hand einer Eichkurve bestimmt, welche durch Ausmessung des Feldes mit einer Wismutspirale gewonnen war. Da das bei den übrigen Versuchen verwendete Resonanzgefäß zwischen die Polschuhe nicht hineinpaßte, wurde für Versuche mit starken Magnetfeldern ein besonderes Resonanzgefäß aus Glas- und Quarzplatten zusammengekittet, welches eine so flache Form hatte, daß es zwischen den Polschuhen des Elektromagneten bequem untergebracht werden konnte. Es zeigte sich, daß auch bei Benutzung dieses Resonanzgefäßes die Streustrahlung bei entsprechenden Maßnahmen so schwach war, daß sie keinen Einfluß auf die Meßergebnisse haben konnte.

5. *Die Polarisationsoptik.* Zur Polarisation der erregenden Strahlung, sowie zur Analyse der Resonanzstrahlung wurden als ultraviolettdurchlässige Nicols zwei Glansche Prismen mit Luftspalt von Steeg und Reuter benutzt. (Größe 15 × 15 mm.) Ihr größter zulässiger Öffnungswinkel betrug 6°. Jedes der beiden Glanschen Prismen war mit einer kreisrunden Blende von 10 mm Durchmesser versehen und befand sich in einer Fassung, innerhalb welcher es um seine Achse beliebig gedreht werden konnte. Die Drehung war an einer Gradteilung ablesbar. Jede der Fassungen befand sich in einer kardanischen Aufhängung, welche ermöglichte, die Justierung leicht zu bewerkstelligen.

Für den Analysator war es notwendig, daß er bei beliebigem Azimut die gleiche Menge unpolarisierten Lichtes durchließ. Ein Nichterfülltsein dieser Forderung machte jede Messung unmöglich. Es mußte daher dafür gesorgt sein, daß die Normale zur Erdfläche während der Drehung des Prismas keine Kegelfläche beschrieb, sondern ihre ursprüngliche Lage beibehielt. Das konnte durch drei Stellschrauben erreicht werden, welche die Lage des Glanschen Prismas in der Fassung fixierten. Die Justierung erfolgte am besten mit Hilfe eines Fernrohres mit Fadenkreuzbeleuchtung, wobei das Fernrohr zunächst so eingestellt wurde, daß das Fadenkreuz mit seinem von der Vorderfläche des Prismas reflektierten

Bilde zusammenfiel. Bei einer Drehung des Prismas gingen im allgemeinen Bild und Fadenkreuz auseinander. Die Stellschrauben mußten alsdann so verstellt werden, daß auch bei Verdrehung des Prismas kein gegenseitiges Verschieben von Bild und Fadenkreuz eintrat.

War das Prisma auf diese Weise in der Fassung justiert, so wurde es an seinen Platz zwischen Resonanzgefäß und Photozelle gebracht, und mit Hilfe der kardanischen Aufhängung konnte nun errreicht werden, daß bei einer Drehung des Nicols um 180° der gleiche durch den Photostrom gemessene Bruchteil der Resonanzstrahlung vom Prisma durchgelassen wurde. War das der Fall, so war die Justierung beendet. Um vor einer Beeinträchtigung der Messungen durch mangelhafte Justierung ganz sicher zu sein, wurde von Zeit zu Zeit neu justiert. Ein Unterschied in den Meßergebnissen vor und nach der Neujustierung konnte nicht festgestellt werden.

6. *Die Photozelle.* Bei der Messung der Intensität der Resonanzstrahlung kam es auf große Empfindlichkeit der benutzten Photozelle an, da die infolge des zur Erzielung starker Polarisation notwendigen niedrigen Dampfdruckes ohnehin recht schwache Resonanzstrahlung durch Anwendung der Polarisationsoptik noch weiter geschwächt wurde. Zur lichtelektrischen Photometrie im Ultraviolett eignet sich besonders gut Platin in einer Wasserstoffatmosphäre. Solch eine Platinzelle hat zuerst H. Kreusler[1]) angegeben. Malinowski[2]) und andere Forscher haben sie zur Photometrie der Resonanzstrahlung 2536,7 mit Erfolg angewendet.

Die bei vorliegender Untersuchung benutzte Zelle ist mit geringfügigen Abänderungen der Kreuslerschen Zelle nachgebildet. Den wichtigsten Teil bildet die aus einer auf Hochglanz polierten aus 0,1 mm dickem Platinblech gepreßten Kalotte bestehende Platinkathode von 12 mm Durchmesser, welche auf einen Messingklotz aufgelötet ist. Ihr sind im Abstande von 5 mm zwei auf einen Glasrahmen aufgespannte Platindrähte als Anode gegenübergestellt. Um zur Steigerung der Empfindlichkeit der Zelle hohe Hilfsspannungen anwenden

1) H. Kreusler, Ann. d. Phys. 6. S. 412. 1901.
2) A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. 44. S. 935. 1914.

zu können, war es erforderlich, scharfe Kanten, die zum Einsetzen einer Büschelentladung Anlaß geben, zu vermeiden. Es wurden daher alle Unebenheiten sorgsamst verputzt und die Kanten der Metallteile abgerundet. Die Linse L_2, durch welche das Licht auf die Kathode konzentriert wird, ist mit Hilfe eines Glastubus mittels Klebwachs starr mit der Zelle verbunden.

Der als Füllgas benutzte Wasserstoff wurde durch Erhitzen eines Palladiumrohres in der Bunsenflamme in die Apparatur eingelassen und mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung durch Heben eines Quecksilberniveaus komprimiert. Der Druck des Wasserstoffs in der Zelle betrug etwa 15 cm. Es zeigte sich, daß durch Beladung der Platinkathode mit Wasserstoff die Empfindlichkeit der Zelle um ein Vielfaches erhöht werden konnte. Die Zelle wurde zunächst mit Wasserstoff bis auf etwa 5 mm Druck gefüllt. Darauf wurden Kathode und Anode mit den Sekundärklemmen eines Induktors verbunden und es wurde unter mehrfachem Umpolen eine Entladung durch die Zelle durchgeschickt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens nahm das polierte Platinblech eine bleibende dunkelviolette Färbung an, und die lichtelektrische Empfindlichkeit nahm enorm zu. Für sichtbares Licht blieb die Zelle absolut unempfindlich, was die Ausführung aller Messungen bei hellem Tageslicht ermöglichte.

Die Hilfsspannung lieferte eine selbsthergestellte Hochspannungsakkumulatorenbatterie nach Zehnder.[1]) Die Kathode der Zelle war über einen Silitwiderstand von 100 000 Ohm mit dem negativen Pol der Batterie, die Anode mit dem Elektrometer verbunden. Kriechströme wurden durch außerhalb und innerhalb der Zelle angebrachte geerdete Schutzringe und durch Paraffinierung eines Teiles der Glasoberfläche verhindert.

Nach allendlicher Füllung und Prüfung der Empfindlichkeit wurde die Zelle abgeschmolzen und konnte in Gebrauch genommen werden. Die Abschmelzung ist vor mehr als zwei Jahren erfolgt, und die Zelle ist heute ebenso empfindlich

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. S. 549. 1893.

wie damals. Damit die Isolation durch eine an der äußeren Glaswand sich ansetzende Feuchtigkeitsschicht nicht geschädigt werden konnte, war die Zelle in einen Zinkblechkasten mit Quarzfenster eingebaut, dessen Inneres mit metallischem Natrium getrocknet wurde, welcher gleichzeitig zum elektrostatischen Schutz diente.

Die Empfindlichkeit der Zelle wurde vermittels Variieren der Hilfsspannung durch Abzweigen an verschiedenen Zellen einer zur Hochspannungsbatterie zugeschalteten Akkumulatorenbatterie von 120 Volt reguliert, wobei die an der Zelle liegende Spannung am Hartmann u. Braunschen Hochspannungsvoltmeter *B* abgelesen werden konnte. Eine Vorrichtung zur Änderung des Abstandes zwischen Anode und Kathode, wie sie von Kreusler und Malinowski benutzt wurde, erwies sich als überflüssig. Die Glimmentladung setzte bei 2380 Volt ein. Gewöhnlich wurde mit einer Spannung zwischen 2150 und 2270 Volt gearbeitet.

Der Photostrom wurde durch Aufladung eines Fadenelektrometers mit Quarzbügel gemessen. Wegen des nicht hinreichend großen, übrigens sehr konstanten, Widerstandes der Zellenisolation konnten die Ströme den gemessenen Aufladezeiten nicht proportional gesetzt werden. Daher wurden Aufladungen in bestimmten Zeiten (gewöhnlich 20 sec) gemessen, die, wie eine einfache Rechnung zeigt, bei konstantem Widerstand der Isolation den Stromstärken immer proportional sind. Nachdem der Faden des Elektrometers zu Beginn der Messung enterdet war, wurde am Schluß der Messung durch einen Schalter, der im wesentlichen aus einem beweglichen mit Quecksilber gefülltem Eisennäpfchen mit Bernsteinisolation bestand, die Verbindung zwischen Zelle und Elektrometer unterbrochen. Diese Art der Strommessung erwies sich namentlich wegen der Schnelligkeit auf die Dauer viel vorteilhafter, als die Benutzung eines Quadrantelektrometers mit Xylol-Alkoholwiderstand. Gegenüber der Aufladezeitmessung hatte sie den Vorzug, daß infolge dauernder Belichtung der Photozelle Ermüdungserscheinungen keine Rolle spielten.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug etwa 30 Skt./Volt. Eine Messung mit dem Harmsschen Konden-

sator ergab für die Kapazität des Systems Photozelle + Zuleitungen + Elektrometer 28 cm. Es konnten also Ströme von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-13}$ Amp. noch mit voller Schärfe gemessen werden. Der Dunkeleffekt war im allgemeinen ziemlich konstant. Er wurde getrennt gemessen und von den Elektrometerausschlägen in Abzug gebracht.

Zur Prüfung der Proportionalität zwischen dem Photostrom und der Lichtintensität wurden beide Nicols zwischen das Resonanzgefäß und die Photozelle eingeschaltet, so daß durch gegenseitiges Verdrehen der Nicols die auf die Zelle auffallende Lichtintensität meßbar geschwächt werden konnte. Es ergab sich für alle Intensitäten, mit denen im Laufe der Untersuchung gearbeitet wurde, innerhalb der Meßgenauigkeit vollständige Proportionalität zwischen der Lichtintensität und dem Elektrometerausschlag.

Mit der soeben beschriebenen Anordnung ließ sich nun der jeweilige Polarisationsabstand der Resonanzstrahlung unschwer bestimmen. Störend wirkten nur die unvermeidlichen Schwankungen der Lichtintensität. Infolge der geringen Dauer jeder einzelnen Intensitätsmessung war es jedoch möglich, die dadurch entstehende Unsicherheit durch Häufung der Messungen zu beheben.

Zur Bestimmung des Polarisationszustandes der Resonanzstrahlung bei unbekannter Lage der Polarisationsebene wurden Intensitätsmessungen bei verschiedenen Stellungen des Analysators vorgenommen, wobei die Änderung des Azimuts gewöhnlich von 30° zu 30°, in einigen Fällen von 15° zu 15° erfolgte. Um Fehler durch Intensitätsschwankungen der Quecksilberlampe auszugleichen, wurde nach jeder Messung eine Zwischenmessung bei immer der gleichen Stellung des Analysators gemacht, und es wurde das Verhältnis des Elektrometerausschlages bei der jeweiligen Stellung des Analysators zu dem bei der Zwischenmessung erhaltenem Ausschlage als Maß für die Intensität benutzt. Bei jeder Stellung des Analysators wurde zweimal gemessen, und durch die so gewonnenen Meßpunkte wurde die zur Bestimmung des Polarisationszustandes dienende $\sin^2$-Kurve durchgelegt. Die Ergebnisse einer dieser Meßreihen mit der durchgelegten $\sin^2$-Kurve sind in Fig. 3 wiedergegeben.

Bei vorher bekannter Lage der Polarisationsebene erfolgte die Berechnung des Polarisationsgrades aus Mittelwerten aus je zehn abwechselnd vorgenommenen Maximum- bzw. Minimumstellungen des Nicols. Zur Ausgleichung von etwaigen Fehlern in der Justierung wurden beide um 180° voneinander verschiedene Maximum- bzw. Minimumstellungen in gleichem Maße berücksichtigt.

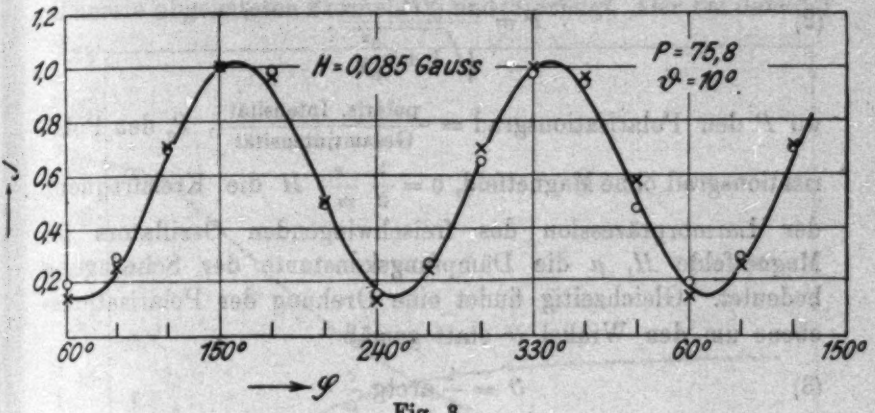


Fig. 3

Die Aufnahme einer $\sin^2$-Kurve erforderte etwa 30 Min., während die Bestimmung des Polarisationsgrades bei vorher bekannter Lage der Polarisationsebene etwa 15 Min. in Anspruch nahm.

Polarisation in schwachen Magnetfeldern[1])

Zur Berechnung des Polarisationszustandes der Resonanzstrahlung in Abhängigkeit von der Größe und Richtung eines Magnetfeldes muß die Bewegung untersucht werden, die ein isotrop gebundenes Elektron unter dem Einfluß des elektrischen Wechselfeldes des erregenden Lichtes ausführt. Da die Breite der erregenden Linie groß ist gegenüber der Breite der Resonanzkurve der erzwungenen Schwingung, kann man die Schwingung unter der Einwirkung eines kontinuierlichen Spektrums erfolgen lassen, wobei in Hinblick auf die schmale

1) Ausführlichere Darstellung der Depolarisation in schwachen Magnetfeldern siehe in der zitierten Mitteilung des Verf. in Phys. Ztschr. 27. S. 313. 1926.

Resonanzkurve für alle Frequenzen des erregenden Lichtes die gleiche Amplitude angenommen werden darf.

Am einfachsten rechnerisch zu behandeln ist der Fall, wo die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfeldes zusammenfällt, welches senkrecht zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes orientiert ist. Die unter obigen Voraussetzungen ausgeführte Rechnung ergibt für die Polarisation

$$P = \frac{P_0}{\sqrt{1 + \frac{\nu^2}{\mu^2}}}, \tag{2}$$

wo P den Polarisationsgrad $= \frac{\text{polaris. Intensität}}{\text{Gesamtintensität}}$, P_0 den Polarisationsgrad ohne Magnetfeld, $\nu = \frac{1}{2}\frac{e}{mc} H$ die Kreisfrequenz der Larmorpräzession des freischwingenden Oszillators im Magnetfelde H, μ die Dämpfungskonstante der Schwingung bedeutet. Gleichzeitig findet eine Drehung der Polarisationsebene um den Winkel ϑ statt gemäß

$$\vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{\nu}{\mu}. \tag{3}$$

Unter den gleichen Voraussetzungen hat G. Breit[1]) für ϑ ebenfalls die Beziehung (3) erhalten; indessen haben Breit und J. A. Eldridge[2]), welcher ein halbklassisches Modell benutzt, für die Polarisationsabnahme einen von P abweichenden Ausdruck errechnet. Der Unterschied rührt daher, daß sowohl Breit wie Eldridge als „Polarisation" das Intensitätsverhältnis $\bar{P} = \frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ definieren, wenn die x-Achse des Koordinatensystems parallel dem elektrischen Vektor des Erregungslichtes, die z-Achse parallel dem Magnetfelde gerichtet ist. Sie bekommen

$$\bar{P} = \frac{\bar{P}_0}{1 + \frac{\nu^2}{\mu^2}}. \tag{4}$$

$\bar{P}$ ist gerade das, was Wood und Ellett als Polarisationsgrad messen, da das von ihnen zur Polarisationsmessung benutzte Doppelbildprisma während der Dauer der ganzen Meß-

1) G. Breit, Journ. of Opt. Soc. 10. S. 439. 1925.
2) J. A. Eldridge, Phys. Rev. 24. S. 234. 1924.

reihe eine feste Stellung beibehält. Nach ihren Messungen erfolgt die Abnahme von $\overline{P}$ in Widerspruch zur oben skizzierten Theorie nicht nach (4) sondern exponentiell.

Durch Anwendung der lichtelektrischen Methode zur Polarisationsmessung im Ultraviolett ist es gelungen, zu zeigen, daß sowohl die Polarisationsabnahme, als auch die Drehung der Polarisationsebene genau nach den auf Grund der klassischen Theorie abgeleiteten Formeln (2) und (3) erfolgt. Der bei dem der

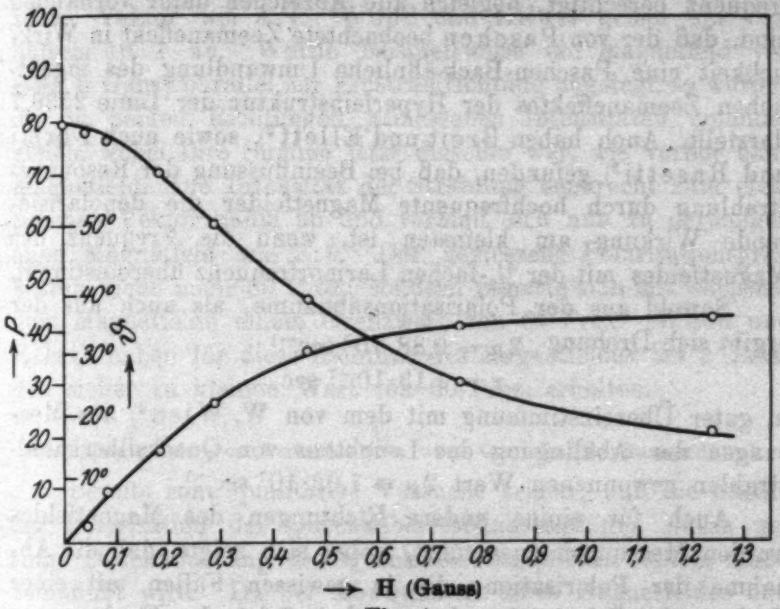


Fig. 4

Temperatur des Ansatzrohres von $-21°$ entsprechenden Quecksilberdampfdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mm erhaltene Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad und dem Drehwinkel einerseits und dem Magnetfeld andererseits ist in Fig. 4 dargestellt. Die Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Kurven ist eine vollkommene. Auch die Bestimmung des von Wood und Ellett gemessenen Intensitätsverhältnisses $\frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes ergab die Beziehung (4) und keinen exponentiellen Abfall.

Die Messung der Depolarisation und der mit ihr verbundenen Drehung der Polarisationsebene gestattet die Ab-

klingungskonstante 2μ und die ihr reziproke Abklingungszeit (Verweilzeit) τ genau zu bestimmen. Da die von Paschen[1]) gemessene Zeemanaufspaltung der Linie 2536,7 als einer einer Kombination eines $1\,{}^1S_0$-Niveaus mit einem $2\,{}^3P_1$-Niveau entsprechenden Linie $^3/_2$ der normalen Aufspaltung beträgt, muß man auch bei der Berechnung von 2μ statt der normalen Larmorfrequenz eine $^3/_2$-fache benutzen. Wie weiter unten zu sehen sein wird, erscheint die Benutzung einer $^3/_2$-fachen Larmorfrequenz berechtigt, obgleich alle Anzeichen dafür vorhanden sind, daß der von Paschen beobachtete Zeemaneffekt in Wirklichkeit eine Paschen-Back-ähnliche Umwandlung des eigentlichen Zeemaneffektes der Hyperfeinstruktur der Linie 2536,7 darstellt. Auch haben Breit und Ellett[2]), sowie auch Fermi und Rasetti[3]) gefunden, daß bei Beeinflussung der Resonanzstrahlung durch hochfrequente Magnetfelder die depolarisierende Wirkung am kleinsten ist, wenn die Frequenz des Magnetfeldes mit der $^3/_2$-fachen Larmorfrequenz übereinstimmt.

Sowohl aus der Polarisationsabnahme, als auch aus der ergibt sich Drehung $2\mu = 0{,}88 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$

$\tau = 1{,}13 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{sec}$

in guter Übereinstimmung mit dem von W. Wien[4]) aus Messungen der Abklingung des Leuchtens von Quecksilberkanalstrahlen gewonnenen Wert $2\mu = 1{,}02 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Auch für einige andere Richtungen des Magnetfeldes wurden Messungen ausgeführt, wobei sich zeigte, daß die Abnahme der Polarisation, die in gewissen Fällen mit einer Drehung der Polarisationsebene verknüpft ist, den Forderungen der Theorie genau entspricht.

Die Intensitätsverhältnisse entsprachen ebenfalls ganz den theoretischen Erwartungen. Wurde ohne den Nicol N_2 zwischen dem Resonanzgefäß und der Zelle durch Drehung des Nicols N_1 die Intensitätsverteilung der Resonanzstrahlung um das erregende Bündel gemessen, so ergab sich ohne Magnetfeld genau die zu erwartende Intensitätsverteilung

$$J_\psi = J^{(n)} + J^{(p)} \cos^2 \psi . \tag{5}$$

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 35. S. 860. 1911.
2) G. Breit u. A. Ellett, Phys. Rev. 25. S. 888. 1925.
3) E. Fermi u. F. Rasetti, Zeitschr. f. Phys. 33. S. 246. 1925.
4) W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 483. 1924.

ψ bedeutet den Winkel, den der erregende Lichtvektor mit der Beobachtungsrichtung bildet. $J^{(p)} \cos^2 \psi$ entspricht der Intensitätsverteilung um einen strahlenden Oszillator; ihr überlagert sich die unpolarisierte Intensität $J^{(n)}$, deren Stärke von der Beobachtungsrichtung unabhängig ist.

In Übereinstimmung mit der ohne Magnetfeld gemessenen, etwa 80-proz. Polarisation verhielt sich die Intensität senkrecht zum elektrischen Vektor zu derjenigen parallel zum elektrischen Vektor wie 9:1. Wood und Ellett geben ein Verhältnis 10:1 an. Wurde beispielsweise ein Magnetfeld von etwa 5 Gauss parallel zur Einstrahlrichtung angelegt, so wurden die in beiden Richtungen gemessenen Intensitäten einander gleich, wobei ihre Summe jetzt dieselbe war, wie vorher ohne Magnetfeld. Die Intensität der Strahlung senkrecht zum elektrischen Vektor nahm ab und verhielt sich nun zu derjenigen ohne Magnetfeld wie 5:9. Der gemessene Polarisationsgrad betrug nicht mehr 80 Proz., sondern näherte sich mit wachsendem Magnetfelde einem Grenzwert von 67 Proz. Wood und Ellett haben für diese Richtung des Magnetfeldes bei 2 Gauss den sicher zu kleinen Wert von 60 Proz. erhalten.

Abhängigkeit der Polarisation vom Quecksilberdampfdruck

Bereits rohe qualitative Versuche zeigen, daß die Stärke der Polarisation der Quecksilberresonanzstrahlung durch geringe Druckänderung des Quecksilberdampfes in hohem Maße beeinflußt wird. Da bei Abwesenheit eines Magnetfeldes und bei Nichtvorhandensein fremder Gase im Resonanzgefäß die gegenseitige Beeinflussung der Quecksilberatome untereinander, sei es durch sekundäre Resonanz, sei es durch gaskinetische Zusammenstöße oder sonstige Störungen, als depolarisierende Ursache allein in Frage kommt, muß zur Bestimmung des Polarisationsgrades ohne jegliche Störungen die Abhängigkeit der Polarisation vom Druck des Quecksilberdampfes im Resonanzgefäß ermittelt werden. Die Extrapolation auf den Druck Null ergibt dann den Polarisationsgrad ohne Störungen. Auch ist die genaue Kenntnis der Abhängigkeit der Polarisation vom Dampfdruck von großer Wichtigkeit, da sie gestattet Schlüsse zu ziehen über die Entfernung zwischen den Atomen, bei welcher eine depolarisierende Beeinflussung noch stattfindet.

Der Dampfdruck im Resonanzgefäß wurde geändert, indem das Ansatzrohr mit dem Quecksilbertropfen auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde. Er konnte nach der von Knudsen[1]) angegebenen Formel als Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes bei der Temperatur des Ansatzrohres genau bestimmt werden. Sehr bald nach Anbringung der Kühlung stellte sich ein konstanter Dampfdruck ein, wie aus dem Gleichbleiben der Intensität der Resonanzstrahlung geschlossen werden konnte.

Die bei einer von den Meßreihen erhaltenen Werte des Polarisationsgrades sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Extrapolation auf unendlich kleinen Dampfdruck läßt sich, wie aus dem Verlauf der Kurve (Fig. 5) und der Lage des dem tiefsten Dampfdruck entsprechenden Meßpunktes zu ersehen ist, mit großer Sicherheit durchführen. Sie ergibt nicht 100 Proz., wie man nach der Theorie von Heisenberg und auf Grund der von Wood und Ellett gemessenen 90 Proz. erwarten könnte, sondern nur 80 Proz.

Tabelle 1

Temperatur °C	Dampfdruck	Polarisation Proz.
−21	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm	79,5
− 4,9	10,1	73,8
+ 6,8	18,4	59,9
+12,8	32,9	47,9
+18,1	103,0	37,7

Vor der näheren Erörterung der Abhängigkeit der Polarisation vom Dampfdruck, sowie des Polarisationsgrades von 80 Proz. sollen die Gründe diskutiert werden, die einen zu niedrigen Polarisationsgrad verursachen und auf diese Weise den Verlauf der Kurve und den extrapolierten Polarisationsgrad fälschen können.

1. Das Streulicht innerhalb und außerhalb des Resonanzgefäßes kommt nicht in Frage, da seine Intensität jedenfalls klein war im Vergleich zur Intensität der Resonanzstrahlung. Wurde der Quecksilberdampf im Resonanzgefäß durch Eintauchen des Ansatzrohres mit dem Quecksilbertropfen in flüssige

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 29. S. 179. 1909.

Luft ausgefroren, so konnte auch bei längerer Belichtung der Photozelle kein merklicher Elektrometerausschlag erzielt werden.

2. Wie bei der Beschreibung der Versuchsanordnung angedeutet wurde, kann durch zu große Öffnungswinkel im Strahlengang ein zu kleiner Polarisationsgrad vorgetäuscht werden. Die benutzten Öffnungswinkel für das erregende Lichtbündel und für die austretende Resonanzstrahlung, jeder etwa 4°, waren so klein, daß, wie eine Rechnung von Gaviola

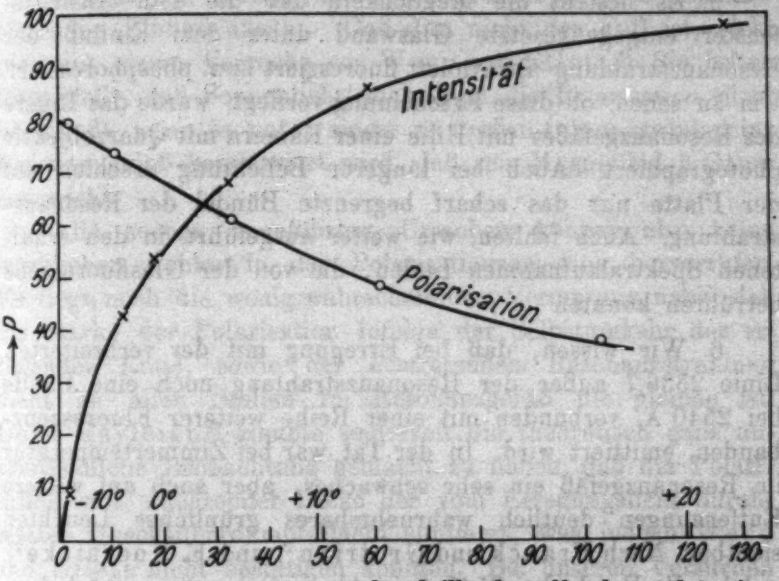


Fig. 5

und Pringsheim[1]) zeigt, durch ihren Einfluß der gemessene Polarisationsgrad nicht herabgesetzt werden kann.

3. Aus den in einem der weiteren Abschnitte beschriebenen Versuchen über die Abhängigkeit der Polarisation vom Druck verschiedener Zusatzgase geht hervor, daß ein Vorhandensein von Gasresten im Vakuum, selbst die Anwesenheit von Spuren von Wasserdampf, die Polarisation nicht meßbar schwächen kann.

4. Um nachzuprüfen, ob der der jeweiligen Temperatur

1) E. Gaviola u. P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 1. 1925.

entsprechende aus der Knudsenschen Formel als Sättigungsdruck berechnete Quecksilberdampfdruck sich wirklich einstellte, wurde die Intensität der Resonanzstrahlung bei verschiedenen Temperaturen des Ansatzrohres gemessen. Die Kurve ist in Fig. 5 eingetragen. Die Intensität extrapoliert sich mit abnehmendem Druck zu Null, woraus hervorgeht, daß der gemessene Polarisationsgrad tatsächlich dem berechneten jeweiligen Dampfdruck entspricht.

5. Es besteht die Möglichkeit, daß die dem Austrittsfenster entgegengesetzte Glaswand unter dem Einfluß der Resonanzstrahlung ultraviolett fluoresziert bzw. phosphoresziert. Um zu sehen, ob diese Erscheinung vorliegt, wurde das Innere des Resonanzgefäßes mit Hilfe einer Kamera mit Quarzobjektiv photographiert. Auch bei längerer Belichtung erschien auf der Platte nur das scharf begrenzte Bündel der Resonanzstrahlung. Auch fehlten, wie weiter ausgeführt, in den erhaltenen Spektralaufnahmen Linien, die von der Glasfluoreszenz herrühren könnten.

6. Wir wissen, daß bei Erregung mit der verbreiterten Linie 2536,7 außer der Resonanzstrahlung noch eine Bande bei 2540 Å, verbunden mit einer Reihe weiterer Fluoreszenzbanden, emittiert wird. In der Tat war bei Zimmertemperatur im Resonanzgefäß ein sehr schwaches, aber auch auf weitere Entfernungen deutlich wahrnehmbares grünliches Leuchten sichtbar. Nach Franck und Grotrian[1]) und E. Koernicke[2]), welche die Bande bei 2540 Å in Absorption untersucht haben, entsteht sie in sehr lose gebundenen Hg_2-Molekülen, die bei hohen Temperaturen dissoziiert werden. Es ist durchaus denkbar, daß das Vorhandensein dieser Bande die Polarisationsmessung stören kann. Um festzustellen, inwiefern ihre Intensität gegenüber derjenigen der Resonanzstrahlung zu vernachlässigen ist, wurden Aufnahmen mit einem Quarzspektrographen von hinreichendem Auflösungsvermögen gemacht, wobei sich ergab, daß das Fluoreszenzspektrum praktisch ausschließlich aus der Resonanzlinie 2536,7 bestand.

---

1) J. Franck u. W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 89. 1921.
2) E. Koernicke, Zeitschr. f. Phys. 33. S. 219. 1925.

7. Das Auftreten höherer Serienglieder[1]) kommt wegen der geringen Intensität der Anregung nicht in Frage. Sie wären durch die gemachten Spektralaufnahmen sofort zu konstatieren.

8. Aus dem Verlauf der Kurve in Fig. 4 ist ersichtlich, daß ein sehr schwaches, durch Fehler in der Kompensation verursachtes Magnetfeld die Polarisation nicht meßbar schwächen kann. Es muß jedoch möglich scheinen, daß das magnetische Wechselfeld des Lichtes der Quecksilberlampe einen depolarisierenden Einfluß ausübt. Daß dies nicht der Fall ist, sieht man aus einem Versuche von Wood und Ellett.[2]) Sie haben festgestellt, daß Sonnenlicht auch dann die Polarisation nicht beeinflußt, wenn es unter einem so großen Öffnungswinkel ins Resonanzgefäß kondensiert wird, daß sein Magnetfeld 3 Gauss entspricht.

Alle soeben angeführten Ursachen können also keine merklichen Fehler in der Polarisationsmessung hervorrufen. Es liegt noch die wenig wahrscheinliche Vermutung nahe, daß die Stärke der Polarisation infolge der Selbstumkehr der erregenden Linie, sowie der austretenden Resonanzstrahlung nicht an allen Stellen im Resonanzgefäß die gleiche ist. Lord Rayleigh[3]) glaubte seinerzeit die theoretisch ganz unverständliche Beobachtung gemacht zu haben, daß die Polarisation mit wachsender Dicke der vom Erregungslicht durchsetzten Quecksilberdampfschicht zunimmt, was jedoch Wood und Ellett nicht bestätigen konnten. Bei unseren Versuchen verursachte das Einschalten eines evakuierten Absorptionsgefäßes, welches einen Quecksilbertropfen enthielt, zwischen Quecksilberlampe und Resonanzgefäß nicht die geringste Änderung des Polarisationsgrades. Dasselbe war der Fall, wenn das Absorptionsgefäß zwischen dem Resonanzgefäß und der Zelle eingeschaltet wurde. Die Polarisation ist demnach von der Selbstumkehr der erregenden Linie, sowie von der Selbstumkehr der Resonanzstrahlung völlig unabhängig. Alles spricht also dafür, daß die Abhängigkeit der Polarisation vom

1) Chr. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 21. S. 635. 1920; R. W. Wood, Phil. Mag. 50. S. 774. 1925.

2) R. W. Wood u. A. Ellett, Phys. Rev. 24. S. 243. 1924.

3) Lord Rayleigh, a. a. O.

Dampfdruck durch die Kurve in Fig. 5 richtig wiedergegeben wird, und somit auch der extrapolierte Höchstwert der Polarisation von 80 Proz. ziemlich genau sein muß.

Aus dem steilen Abfall der Kurve bei sehr niedrigen Drucken muß man schließen, daß eine starke Abnahme der Polarisation schon dann stattfindet, wenn die Zeit zwischen zwei gaskinetischen Zusammenstößen noch groß ist gegenüber der Verweilzeit. Zur Erklärung dieses Sachverhalts liegt es nahe anzunehmen, daß die Entfernung, in welcher eine merkliche depolarisierende Beeinflussung des angeregten Atoms durch die Nachbaratome stattfinden kann, den gaskinetischen Radius des Quecksilberatoms um ein Vielfaches übertrifft. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß die sekundäre Resonanz im Gefäß die Polarisation erheblich schwächen kann.

Einfluß der sekundären Resonanz. Die Anregung der Quecksilberatome zum Leuchten erfolgt nicht ausschließlich durch das von der Quecksilberlampe in das Resonanzgefäß eingestrahlte Licht, sondern das von den primär angeregten Atomen ausgesandte Licht kann wiederum andere Quecksilberatome zum Leuchten bringen. Auf diese Weise kann auch außerhalb des Resonanzbündels intensive Resonanzstrahlung entstehen. Da die Anregung dieser sekundären Resonanz in allen Richtungen im Gefäß erfolgt, muß sie wesentlich schwächer polarisiert sein, als die primäre. Das gilt in noch viel höherem Maße für die von der sekundären Resonanz erzeugte tertiäre Resonanz usw.

Um die Stärke der sekundären Resonanz im Vergleich zu der primären zu untersuchen, wurde das Resonanzbündel bei verschiedenen Dampfdichten vermittels einer Kamera mit Quarzobjektiv photographiert. Wie die erhaltenen Aufnahmen zeigen, ist bei Zimmertemperatur das Resonanzbündel völlig verwaschen; das Innere des Gefäßes ist von Resonanzstrahlung erfüllt. Bei -21^0 ist das Bündel vollkommen scharf; außerhalb des Bündels ist auf der Platte bei nicht zu langer Belichtung keine Spur von photographischer Schwärzung vorhanden. Da die Intensität der Resonanzstrahlung bei -21^0 wegen der viel kleineren Dampfdichte etwa 10 mal geringer ist, als bei Zimmertemperatur, ist dies verständlich, da die Intensität der sekundären Resonanzstrahlung im Verhältnis zu

derjenigen der primären abnehmen muß, sobald die primäre Resonanz im Vergleich zur Intensität des erregenden Lichts, wie das bei Erniedrigung des Quecksilberdampfdruckes der Fall ist, schwächer wird. Aus diesem Grunde ist es möglich, durch Zusatz eines stark auslöschenden Gases die Intensität der sekundären Resonanz im Verhältnis zur primären auch bei hohem Quecksilberdampfdruck herabzusetzen. Photographische Aufnahmen zeigen, daß ein Zusatz von 0,8 mm Wasserstoff die sekundäre Resonanz vernichtet, so daß das Bündel auch bei Zimmertemperatur vollkommen scharf erscheint.

Es ist also möglich, bei der Untersuchung der Dampfdruckabhängigkeit der Polarisation den Einfluß der sekundären

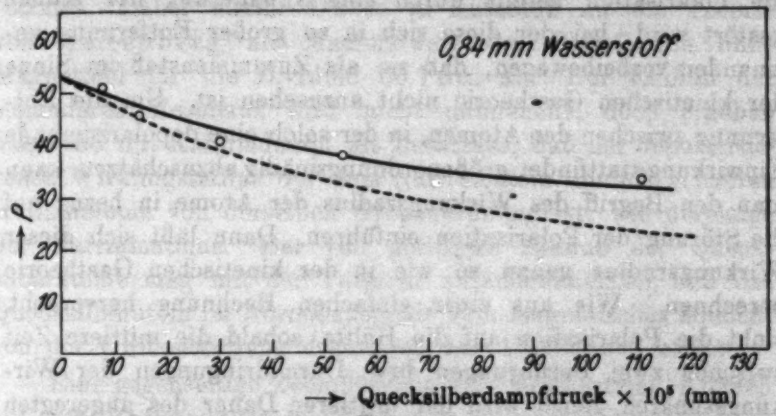


Fig. 6

Resonanz auszuschalten, wenn man ein Gemisch von Quecksilberdampf und einem stark auslöschenden Gas benutzt. Wasserstoff ist als Zusatzgas besonders geeignet, da er die Resonanzstrahlung am stärksten auslöscht und die Polarisation im Vergleich zu anderen Gasen nur wenig schwächt. Eine durch Änderung des Quecksilberdampfdruckes unter Zusatz von 0,84 mm Wasserstoff gewonnene Kurve ist in Fig. 6 reproduziert. Die punktierte Kurve gibt an, wie die Abhängigkeit der Polarisation vom Dampfdruck sein müßte, wenn die sekundäre Resonanz nicht verschwunden wäre. Sie ergibt sich durch Umrechnung der ohne Wasserstoffzusatz erhaltenen Kurve für den infolge der Schwächung der Polarisation durch den Wasserstoffzusatz geringeren Ausgangswert von 53 Proz.

Bei Zusatz von Helium anstatt Wasserstoff, welches die Polarisation stark schwächt, die Intensität und infolgedessen auch die sekundäre Resonanz aber so gut wie garnicht beeinflußt, fällt die Kurve in der Tat viel steiler ab, als unter Zusatz von Wasserstoff auch dann, wenn die Polarisation beim tiefsten Quecksilberdampfdruck durch das Helium ebenso stark herabgesetzt ist, wie durch Wasserstoff.

Man sieht also deutlich, daß die sekundäre Resonanz bei der Abnahme der Polarisation eine wesentliche Rolle spielt, doch ist auch nach ihrer Vernichtung durch Zusatz von Wasserstoff die Polarisationsabnahme mit wachsendem Dampfdruck so stark, daß sie nur dadurch erklärt werden kann, daß die Polarisation bereits durch eine Annäherung der Atome gestört wird, bei der diese sich in so großer Entfernung aneinander vorbeibewegen, daß sie als Zusammenstoß im Sinne der kinetischen Gastheorie nicht anzusehen ist. Um die Entfernung zwischen den Atomen, in der solch eine depolarisierende Einwirkung stattfindet, größenordnungsmäßig abzuschätzen, kann man den Begriff des Wirkungsradius der Atome in bezug auf die Störung der Polarisation einführen. Dann läßt sich dieser Wirkungsradius genau so wie in der kinetischen Gastheorie berechnen. Wie aus einer einfachen Rechnung hervorgeht, sinkt die Polarisation auf die Hälfte, sobald die mittlere Zeit zwischen zwei Berührungen bzw. Durchdringungen der Wirkungssphären gleich wird der mittleren Dauer des angeregten Zustandes. Die mittlere Zeit zwischen zwei solchen Annäherungen ist nach der kinetischen Gastheorie gleich $\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\, n\, \sigma^2\, \bar{c}}$, wo n die Zahl der Atome pro cm^3, $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der Atome, σ die Summe der Wirkungsradien der stoßenden Atome bedeutet.[1])

1) Es sei darauf hingewiesen, daß wegen des Temperaturunterschiedes zwischen dem Resonanzgefäß und dem gekühlten Ansatzrohr die Atomzahl pro cm^3 sich im Prinzip nicht ohne weiteres aus dem sich auf Grund der Knudsenschen Formel ergebenden Dampfdruck berechnen läßt. Ist T bzw. T' die absolute Temperatur des Ansatzrohres, bzw. des Resonanzgefäßes und sind n und n' die entsprechenden Atomzahlen pro cm^3, so ist, falls die freie Weglänge der Atome klein ist gegenüber den Gefäßdimensionen, $n' = n \cdot \frac{T}{T'}$. Ist die freie Weglänge

Da nach dem Ausschalten des Einflusses der sekundären Resonanz die Polarisation bei einem Druck von $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm auf die Hälfte sinkt, berechnet sich unter Zugrundelegung des aus der Depolarisation, bzw. Drehung der Polarisationsebene durch Magnetfelder gewonnenen Wertes der Verweilzeit von $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ sec ein Wirkungsradius von $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ cm, der etwa 50 mal größer ist, als der gewöhnliche gaskinetische Radius.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat G. L. Datta[1]) aus dem Ergebnis analoger Versuche mit der Resonanzstrahlung der D_2-Linie des Natriums für den Radius des depolarisierenden Querschnitts des Natriumatoms den viel größeren Wert von $1 \cdot 10^{-4}$ cm, das 10000-fache des gaskinetischen Radius, berechnet. Dabei nimmt Datta in Anschluß an die Theorie von Heisenberg als Maximalwert der Polarisation ohne Magnetfeld für die D_2-Linie 60 Proz. an. Der Einfluß der sekundären Resonanz wird nicht untersucht, doch ergaben Versuche mit Kaliumdampf als Zusatzgas, daß der depolarisierende Wirkungsradius der dem Natriumatom ähnlich gebauten Kaliumatome von derselben Größenordnung ist, wie derjenige der Natriumatome. Der viel geringere Einfluß der Quecksilberatome mag mit der Tatsache zusammenhängen, daß das Quecksilberatom im Normalzustande kein magnetisches Moment von der Größenordnung desjenigen der Alkaliatome besitzt.

Eine gegenseitige Beeinflussung von gleichartigen Atomen auf große Entfernungen, welche sich in einer Linienverbreiterung äußert, ist von L. Mensing[2]) als „Kommensurabilitätseffekt" auf quantentheoretischer Grundlage, von Holtsmark[3]) auf Grund klassischer Überlegungen abgeleitet worden. Ihr Vorhandensein scheint durch Versuche von Minkowski[4]) an den

---

der Atome groß gegenüber den Gefäßdimensionen, so hat man $n' = n\sqrt{\frac{T}{T'}}$. Da es sich bei uns um einen Zwischenfall handelt, kann n' aus n nicht genau berechnet werden. Der durch obige Temperaturdifferenz verursachte Unterschied ist aber so klein, daß er für die Abschätzung des Wirkungsradius garnichts ausmacht.

1) Goverdhan Lal Datta, Ztschr. f. Phys. 37. S. 625. 1926.
2) L. Mensing, Ztschr. f. Phys. 34. S. 611. 1925.
3) J. Holtsmark, Ztschr. f. Phys. 34. S. 722. 1925.
4) R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 36. S. 839. 1926.

D-Linien des Natriums und die Versuche von Trumpy an den höheren Gliedern der Hauptserie des Natriums[1]) und an der Linie 2536,7[2]) bestätigt. Für die starke Beeinflussung der Polarisation durch gleichartige Atome kann zurzeit noch keine befriedigende theoretische Erklärung gegeben werden, doch dürfte sie auf Wirkungen ähnlicher Art zurückzuführen sein.

Was den anscheinend zu niedrigen extrapolierten Polarisationsgrad von 80 Proz. betrifft, so ist nach obigen Ausführungen an seiner Richtigkeit kaum zu zweifeln. Er bedeutet jedoch, wie aus dem folgenden hervorgeht, keinen Widerspruch gegen die Theorie von Heisenberg, denn Heisenberg setzt bei der Ableitung einer vollständigen Polarisation voraus, daß wegen der Einfachheit des 1^1S_0-Termes die Linie 2536,7 auch in sehr schwachen Magnetfeldern in ein Triplett aufgespalten wird. Nun hat Wood[3]) neuerdings gezeigt, daß 2536,7 keine Einfachlinie ist, sondern aus fünf Komponenten besteht, die ungefähr in dem gleichen Abstande von etwa 0,01 Å. voneinander entfernt sind. Alle fünf Komponenten sind Absorptionslinien.

Die Frage nach dem Ursprung dieser auch bei anderen Quecksilberlinien und namentlich bei Elementen mit höherer Atomnummer vorkommenden sogenannten Hyperfeinstruktur kann zurzeit nicht mit voller Sicherheit beantwortet werden. Während Nagaoka und seine Mitarbeiter[4]) sie mit den Isotopen eines Elementes unter Zugrundelegung spezieller Vorstellungen über den Kernbau in Zusammenhang bringen, sucht W. Pauli[5]) die Hyperfeinstruktur durch die Annahme zu erklären, daß der Atomkern ein nicht verschwindendes resultierendes Impulsmoment besitzt. Demzufolge sollen sich das Kerngebäude und das System der Außenelektronen in verschiedene quantenmäßig festgelegte Orientierungen gegeneinander einstellen. Die Aufspaltung in Satelliten kommt

1) B. Trumpy, Ztschr. f. Phys. 34. S. 715. 1925.
2) B. Trumpy, Ztschr. f. Phys. 40. S. 594. 1926.
3) R. W. Wood, Phil. Mag. 50. S. 761. 1925.
4) H. Nagaoka, Y. Sugiura und T. Mishima, Japan. Journ. of Phys. 2. S. 121. 1923; Nature 13. S. 459. 1924. H. Nagaoka und Y. Sugiura, Japan. Journ. of Phys. 2. S. 167. 1923.
5) W. Pauli jr., Naturw. 12. S. 741. 1924.

dann energetisch durch die Verschiedenheit der Wechselwirkungsenergie zwischen Kern und Außenelektronen in den verschiedenen Orientierungen zustande. Solange das Magnetfeld so schwach ist, daß es Aufspaltungen hervorruft, welche klein gegen den Satellitenabstand sind, ist wegen des Beitrags der schweren Massen des Kernes zum Impulsmoment des Atoms ein neuer komplizierterer Zeemantypus zu erwarten. Bei wachsendem äußeren Magnetfelde erleidet die Satellitenstruktur eine dem Paschen-Back-Effekt vollständig analoge Umwandlung, um bei starkem Magnetfelde in die gewöhnliche zur betreffenden Spektrallinie gehörende (anomale) Zeemanaufspaltung überzugehen.

Aus den vorläufig allein vorliegenden qualitativen Versuchen von Wood[1]) über die Aufspaltung der Satelliten der Linie 2536,7 in schwachen Magnetfeldern lassen sich keine zwingenden Schlüsse über die Art dieser Aufspaltung ziehen, doch sind insbesondere bei den Beobachtungen in Absorption Anzeichen für eine gegenseitige Beeinflussung der Aufspaltungskomponenten wie bei einem beginnenden Paschen-Back-Effekt vorhanden. Da die von Heisenberg gegebene Vorschrift zur Berechnung des Polarisationsgrades bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes auf den Zeemaneffekt der einzelnen Komponenten anzuwenden ist, ist eine vollständige Polarisation der Resonanzstrahlung nicht mehr unbedingt zu erwarten. Wegen der fehlenden Kenntnis des Aufspaltungsbildes läßt sich der Polarisationsgrad nicht berechnen, man muß vielmehr aus dem Vorhandensein von 80 Proz. Polarisation an Stelle von 100 auf einen komplizierten Zeemaneffekt der Satelliten schließen. Bei der Überführung des anomalen Zeemaneffektes in den gewöhnlichen ($^3/_2$-fachen) Zeemaneffekt durch ein Magnetfeld, welches so gerichtet ist, daß es die Polarisation als solche nicht beeinflussen kann, ist ein Übergang der 80-prozentigen Polarisation in die vollständige zu erwarten.

Polarisation in starken Magnetfeldern

Zur Bestätigung obiger Schlußfolgerung wurde die Resonanzstrahlung zwischen den Polen des in der Beschreibung

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 50. S. 761. 1925.

der Versuchsanordnung erwähnten Elektromagneten erzeugt, wobei der elektrische Vektor des erregenden Lichts parallel zu den magnetischen Kraftlinien lag.[1]) Bei Versuchen mit schwächeren Feldern unterhalb 600 Gauss wurden zur Felderzeugung die ebenfalls eingangs beschriebenen wassergekühlten Spulen benutzt.

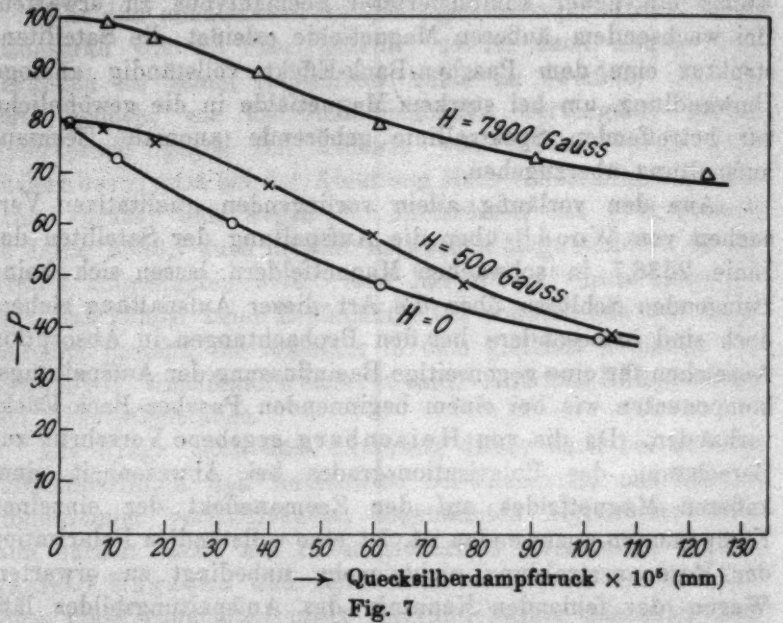


Fig. 7

Die Untersuchung der Dampfdruckabhängigkeit der Polarisation bei verschiedenen Feldstärken ergab die in Fig. 7 wiedergegebenen Kurven.

---

1) Ein kleiner Winkel zwischen dem elektrischen Vektor des Erregungslichts und dem Magnetfelde, hervorgerufen durch unvermeidliche geringe Ungenauigkeiten in der Justierung, kann die Polarisation nicht meßbar schwächer, denn die Bewegung des zur Berechnung des Polarisationszustandes der Resonanzstrahlung herangezogenen quasielastisch gebundenen Elektrons verläuft unter dem Einfluß des starken Magnetfeldes in diesem Falle so, daß die zur Feldrichtung senkrechten Komponenten der Bewegung zu vernachlässigen sind, auch dann, wenn die Komponente des Magnetfeldes in der Beobachtungsrichtung die Polarisation allein vernichten könnte. Die Kompensation des Erdfeldes wird aus diesem Grunde bei Anwesenheit eines anderen, starken Feldes parallel zum elektrischen Lichtvektor überflüssig.

Solange das Feld noch so schwach ist, daß die magnetische Aufspaltung klein ist gegenüber den ursprünglichen feldlosen Abständen zwischen den Komponenten der Hyperfeinstruktur, bleibt der extrapolierte Polarisationsgrad ungeändert. Bei 500 Gauss beträgt er noch immer 80 Proz. Es zeigte sich aber, daß die Form der Kurve sich ändert in der Weise, daß die Tangente im Schnittpunkte der Kurve mit der Ordinate nunmehr horizontal verläuft. Eine entsprechende Änderung der Kurvenform bei Natrium hat Datta[1]) festgestellt und konnte aus ihr auf eine beträchtliche Abnahme des depolarisierenden Wirkungsquerschnittes der Natriumatome im Magnetfelde schließen. Bei 250 Gauss ist der Wirkungsradius des Natriumatoms auf den zehnten Teil gesunken. Unsere Kurve zeigt, daß auch bei Quecksilber solch ein Effekt vorhanden ist, jedoch in viel geringerem Maße, so daß bei 500 Gauss der Wirkungsquerschnitt nur wenig abnimmt.

Bei Feldern von etwa 1000 Gauss an beginnt die Polarisation beim niedrigsten Dampfdruck zuzunehmen. Bei 7900 Gauss und $9 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilberdampfdruck wurde ein Polarisationsgrad von 98,8 Proz. gemessen. Die Extrapolation ergibt jetzt 100 Proz. Dabei muß jedoch bemerkt werden, daß die Zunahme der Polarisation nicht die Umwandlung des Zeemaneffektes als alleinige Ursache zu haben braucht. Ist die Intensitätsverteilung im Spektrum der Erregung keine gleichmäßige, so ist es möglich, daß einigen der verschobenen Komponenten der Zeemanaufspaltung nur eine geringe oder garkeine Intensität entspricht. Auf Grund von Woods Versuchen über die Struktur der Linie 2536,7, bei denen wie bei unseren Versuchen eine wassergekühlte Quecksilberlampe verwendet wurde, muß man schließen, daß auch in unserem Falle die erregende Linie aus fünf diskreten Einzellinien bestand. Wäre die Intensität des Erregungslichts für alle Frequenzen die gleiche, so würde sich, wie eine leichte Rechnung zeigt, bei Anregung mit unpolarisiertem Licht eine $33^1/_3$-prozentige Polarisation an Stelle der 100-prozentigen ergeben. Eine bei 0° und unpolarisierter Erregung in einem Magnetfelde von 7900 Gauss ausgeführte Messung ergab aber einen viel höheren

1) G. L. Datta, a. a. O.

Polarisationsgrad von 54 Proz., woraus zu schließen ist, daß die Anregung der unverschobenen π-Komponente mit wesentlich stärkerer Intensität erfolgte als die der außerhalb liegenden σ-Komponenten. Die Messung der Polarisation bei konstantem Quecksilberdampfdruck in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes ergab keine glatte Kurve, sondern schwankende Werte des Polarisationsgrades, welche allmählich bis zum maximalen Wert ansteigt.

Wie dem auch sei, jedenfalls zeigt die Erhöhung der Polarisation durch das starke Magnetfeld, daß der ohne Feld bestimmte Polarisationsgrad von 80 Proz. reell und die Hyperfeinstruktur der Linie 2536,7 magnetischer Natur ist. Da der 1^1S_0-Zustand des Quecksilberatoms unmagnetisch ist, bedeutet das im Sinne der Paulischen Auffassung, daß der Quecksilberatomkern ein magnetisches Moment besitzt. Dem widerspricht nicht die Tatsache, daß Breit und Ellett[1]), sowie Fermi und Rasetti[2]) durch Versuche mit hochfrequenten Magnetfeldern die gewöhnliche $^3/_2$-fache Larmorfrequenz gefunden haben, und nicht die innerhalb der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung der unter Zugrundelegung der $^3/_2$-fachen Larmorfrequenz berechneten Verweilzeit mit dem aus dem Abklingen von Kanalstrahlen von W. Wien gewonnenen Wert. Die Umlaufgeschwindigkeit im Magnetfelde ist proportional dem Verhältnis des magnetischen Momentes des ganzen Atoms zu seinem mechanischen Impulsmoment. Da das zu erwartende Kernmagneton von der Größenordnung $^1/_{2000}$ eines Bohrschen Magnetons ist, kann demnach sein Vorhandensein das magnetische Moment des Gesamtatoms, also auch die Larmorfrequenz, nicht meßbar beeinflussen.

Dagegen ergaben Versuche von Knauer und Stern[3]), mit Hilfe der in neuester Zeit wesentlich verfeinerten Molekularstrahlenmethode[4]) das magnetische Moment des Quecksilberkernes nachzuweisen, vorläufig ein negatives Resultat, obgleich mit derselben Apparatur das Moment des Wasser-

1) G. Breit und A. Ellett, a. a. O.
2) E. Fermi und F. Rasetti, a. a. O.
3) F. Knauer und O. Stern, Ztschr. f. Phys. 39. S. 780. 1926.
4) O. Stern, ebenda 39. S. 751. 1926; F. Knauer und O. Stern, ebenda 39. S. 764. 1926.

moleküls von der Größenordnung eines Kernmagnetons festgestellt werden konnte. Nach der Meinung der Autoren kann man aber auf Grund ihrer Versuche nicht auf das Fehlen eines magnetischen Momentes bei Quecksilber schließen, da es möglich ist, daß das magnetische Moment nicht von rotierenden Wasserstoffkernen, sondern von Heliumkernen herrührt, also nur $^1/_2$ Kernmagneton beträgt, und daher mit der bisher erzielten Empfindlichkeit nicht nachgewiesen werden kann; auch besteht Quecksilber aus einer Reihe von Isotopen, die nicht alle dasselbe Kernmoment zu haben brauchen. Es ist zu erwarten, daß mit einer noch weiter verbesserten Molekularstrahlenapparatur die Frage eindeutig entschieden werden wird.

Die Bedingungen, unter denen die Versuche mit starken Magnetfeldern ausgeführt wurden, entsprechen genau den Versuchen von W. Schütz.[1]) Er schließt aus photographischer Abschätzung der relativen Intensität der π- und σ-Komponenten bei Anwesenheit eines Magnefeldes von der von uns benutzten Stärke auf einen Wirkungsradius des Quecksilberatoms, der etwa 10 mal größer ist als der gaskinetische. Aus unseren Messungen geht hervor, daß dieser Wert sicher zu klein ist, denn aus den Angaben von Schütz berechnet sich für 18° (Dampfdruck $1 \cdot 10^{-3}$ mm) ein Polarisationsgrad von 90 Proz., während sich aus unserer Kurve 71 Proz. ergeben. Der Wirkungsquerschnitt ist zwar in starken Magnetfeldern kleiner, bleibt aber von derselben Größenordnung wie ohne Magnetfeld.

Depolarisation durch Zusatzgase

Durch Zusatz fremder Gase zum Quecksilberdampf konnte R. W. Wood[2]) zeigen, daß Zusammenstöße zwischen Quecksilberatomen und anderen Atomen oder Molekülen eine Verminderung der Polarisation zur Folge haben. Die Beobachtungen sind rein qualitativ. Der Polarisationsgrad wird nicht gemessen, sondern es wird aus der Sichtbarkeit eines von einer Platte aus Drehquarz erzeugten Streifensystems

1) W. Schütz, Ztschr. f. Phys. 35. S. 260. 1925.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. 44. S. 1007. 1922.

die Stärke der Polarisation roh geschätzt. W. Schütz[1]) hat gezeigt, daß Woods Resultate verständlich sind, wenn man bei der Berechnung der Polarisation in Abhängigkeit vom Druck des Fremdgases den von H. A. Stuart[2]) bei der Auswertung seiner Versuche über Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes benutzten Radius des Quecksilberatoms im 2^3P_1-Zustande von $5{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm (3,4 mal größer als der gaskinetische Radius des normalen Atoms) zugrunde legt. Die Frage nach der Größe des depolarisierenden Querschnittes der Atome bzw. Moleküle fremder Gase ist im Zusammenhang mit dem aus Ergebnissen der Versuche über Depolarisation durch Erhöhung der Dichte des Quecksilberdampfes errechneten großen Wirkungsradius des Quecksilberatoms von besonderem Interesse, da auch für andere Gase die Möglichkeit eines Wirkungsradius besteht, der den gaskinetischen Radius übertrifft.

Die Depolarisation durch Zusatzgase hängt mit der Auslöschung durch Stöße zweiter Art[3]) aufs engste zusammen. Wirkt insbesondere jeder Zusammenstoß auslöschend (100-proz. Ausbeute an Stößen zweiter Art), so muß, falls der Wirkungsradius gegenüber Stößen zweiter Art und depolarisierenden Zusammenstößen der gleiche ist, die Polarisation ungestört bleiben, denn in diesem Falle können nur solche Atome ihre Energie ausstrahlen, die keine Störung durch Zusammenstoß erfahren haben. Bezeichnet man die Ausbeute an Stößen zweiter Art, d. h. den Bruchteil der Zusammenstöße, der zur Auslöschung führt, mit α, so ergibt die Rechnung in Analogie mit der Stern-Volmerschen Formel für die Auslöschung[4])

$$J = \frac{J_0}{1 + \alpha \frac{\tau}{T}}, \tag{6}$$

für die Depolarisation

1) W. Schütz, Ztschr. f. Phys. 35. S. 260. 1925; ebenda 38. S. 864. 1926.

2) H. A. Stuart, Ztschr. f. Phys. 32. S. 262. 1925.

3) O. Klein und S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 46. 1921; J. Franck, ebenda 9. S. 259. 1922; G. Cario, ebenda 10. S. 185. 1922.

4) O. Stern und M. Volmer, Phys. Zeitschr. 20. S. 183. 1919.

$$(7) \qquad P = \frac{P_0}{1 + (1 - \alpha)\frac{\tau}{T}},$$

wenn man annimmt, daß das Atom nach jedem Zusammenstoß, wenn überhaupt, so unpolarisiert ausstrahlt. Hierbei bedeutet T die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, τ die Verweilzeit. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für T

$$(8) \qquad T = \frac{3{,}84 \cdot 10^{23}}{\sigma^2 p}\sqrt{\frac{m\,m_1}{m + m_1}},$$

wenn σ die Summe der Radien der zusammenstoßenden Moleküle, m bzw. m_1 das Molekulargewicht des Quecksilbers, bzw. des Fremdgases, p den Druck des Fremdgases in Millimeter Hg-Säule bedeutet.

An Hand dieser Formeln läßt sich die Größe des depolarisierenden Radius der Moleküle eines Gases aus der experimentell gewonnenen Abhängigkeit der Polarisation vom Dampfdruck unschwer abschätzen. Solche Kurven wurden für alle Gase ermittelt, für welche Stuart die Ausbeute an Stößen zweiter Art bestimmt hat.

Wasserstoff wurde durch Erhitzen eines Palladiumrohres in der Bunsenflamme in die Apparatur eingelassen.

Stickstoff wurde durch Erwärmen von Natriumazid im Hochvakuum gewonnen.

Die Herstellung von *Sauerstoff* erfolgte durch Erhitzen von Kaliumpermanganat im Hochvakuum. Verunreinigungen, meistenteils CO_2, wurden durch Kühlen eines Ansatzrohres mit flüssiger Luft ausgefroren.

Zur Gewinnung von *Kohlenmonoxyd* wurde Kaliumoxalat zusammen mit Calciumoxyd im Verbrennungsrohr erhitzt. Die Substanzen wurden zunächst durch mäßiges Erhitzen im Vakuum sorgfältig entgast und namentlich von Wasserdampf befreit. Nach der Gewinnung des CO wurde das als Verunreinigung enthaltene CO_2, sowie Spuren von Feuchtigkeit mit flüssiger Luft ausgefroren.

Kohlendioxyd wurde durch Erhitzen von Magnesiumbarbonat im Verbrennungsrohr gewonnen, welches vorher einer sorgfältigen Entgasung unterzogen wurde. Die Reinigung erfolgte durch Einfrieren des CO_2 in der Gasfalle, worauf

die Verunreinigungen Sauerstoff, Stickstoff, meist CO, abgepumpt wurden.

Von den benutzten Edelgasen[1]) enthielt *Helium* 0,5 Proz. Neon, *Argon* 1 Proz. Stickstoff als Verunreinigung. Aus dem Vergleich der mit Argon und reinem Stickstoff gewonnenen Kurven geht hervor, daß die 1-prozentige Stickstoffbeimengung keinen Einfluß auf das Resultat haben kann.

Die hergestellten Gase wurden in Vorratsgefäßen aus Glas gesammelt, aus denen sie ebenso wie die Edelgase durch

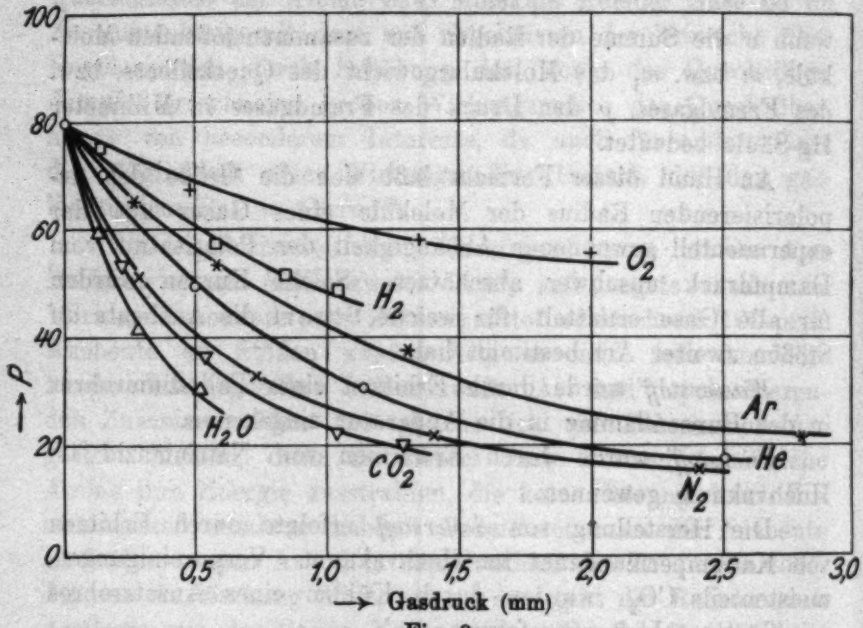


Fig. 8

Schleusen in die Apparatur eingelassen werden konnten. Da die Kondensation des Quecksilberdampfes bei Gaszusatz nicht so schnell vonstattenging, wie im Vakuum, mußte nach jedem Einlassen von Gas mit dem Beginn der Messungen gewartet werden, bis sich ein konstanter Quecksilberdampfdruck einstellte, was an der Intensität der Resonanzstrahlung zu erkennen war.

1) Die Edelgase wurden durch die Freundlichkeit von Hrn. Dr. Pollitzer von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Höllriegelskreuth zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Die Abnahme der Polarisation mit zunehmendem Druck verschiedener Gase ist aus Fig. 8 ersichtlich, in der der Druck der einzelnen Gase als Abszisse, der zugehörige Polarisationsgrad als Ordinate aufgetragen ist. Die Kurven für Luft und CO sind nicht eingezeichnet, weil sie sich mit Kurven anderer Gase beinahe decken. Zum Vergleich des depolarisierenden Einflusses der einzelnen Gase sind die aus den Kurven entnommenen Halbwertsdrucke den aus (7) berechneten Halbwertsdrucken in Tabelle 2 gegenübergestellt. Die Berechnung ist unter Zugrundelegung der von Stuart ermittelten Ausbeutezahlen für Stöße zweiter Art, sowie des von ihm angenommenen 3,4-fachen Radius des angeregten Hg-Atoms und der gaskinetischen Radien der Fremdgasmoleküle durchgeführt.

Tabelle 2

Gas	Ausbeute an Stößen zweiter Art (nach Stuart)	Halbwertsdruck für die Polarisation in Millimeter		$\varrho_{depol.}$	$\varrho_{gaskin.}$	Ausbeute an depol. Stößen
		berechnet	beobachtet			
H_2	70	0,46	1,54	—	—	41
O_2	100	∞	3,48	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	—
CO	80	1,6	0,70	3,6	1,6	—
CO_2	20	0,5	0,45	2,9	1,6	—
H_2O	10	0,44	0,32	5,4	1,3	—
N_2	1,3	0,39	0,51	—	—	70
Ar	0,2	0,48	1,13	—	—	39
He	0,002	0,40	0,77	—	—	17
Luft	—	—	0,69	—	—	—

Ein Vergleich der beobachteten Halbwertsdrucke mit den berechneten lehrt, daß der Unterschied bei allen Gasen sehr beträchtlich ist. Z. B. ist bei Sauerstoff infolge der 100-prozentigen Ausbeute an auslöschenden Zusammenstößen überhaupt keine Verminderung der Polarisation zu erwarten, während in Wirklichkeit Sauerstoff, wenn auch in viel geringerem Maße als andere Gase, die Polarisation doch sehr erheblich schwächt. Andererseits ist bei Helium die Schwächung der Polarisation viel geringer, als man auf Grund der Rechnung erwarten sollte. Was das Verhalten von Sauerstoff betrifft, so ist zu bedenken, daß die 100-prozentige Ausbeute, die Stuart bei Sauerstoff annimmt, willkürlich ist und bei seinen Überlegungen

als Annahme zur Berechnung des Radius des angeregten Quecksilberatoms dient. Die Ausbeutezahlen anderer Gase werden gewissermaßen auf Sauerstoff als das am stärksten auslöschende Gas bezogen. Eine einfache Rechnung zeigt, daß die depolarisierende Wirkung von Sauerstoff unter der Annahme eines gaskinetischen Radius für das Sauerstoffmolekül verständlich wird, sobald man anstatt der 100-prozentigen Ausbeute eine Ausbeute von 95 Proz. annimmt. Man muß dann mit einem Radius des angeregten Quecksilberatoms von $6{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm anstatt des Stuartschen Wertes von $5{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm rechnen. Die Ausbeutezahlen anderer Gase wären in diesem Falle mit 0,95 zu multiplizieren. Aber auch dann ergibt sich für die einzelnen Gase nicht der beobachtete Halbwertsdruck, solange man bei der Berechnung der Auslöschung und der Depolarisation denselben Wirkungsradius der Moleküle bzw. Atome des Zusatzgases benutzt.

Um sich eine Vorstellung über die Größe des Einflusses der einzelnen Gase machen zu können, ist es am vorteilhaftesten für diejenigen Gase, welche die Polarisation stärker schwächen, als unsere Rechnung ergeben hat, unter Beibehaltung der Stuartschen Ausbeutezahlen und des von ihm benutzten Radius des angeregten Quecksilberatoms, die Wirkungsradien zu berechnen, bei denen die Depolarisation der Erfahrung entspricht.[1]) Gasen, welche die Polarisation weniger als erwartet beeinflussen, kann man eine Ausbeute an depolarisierenden Zusammenstößen zuordnen, wie Schütz[2]) es tut. Es muß aber betont werden, daß beide Verfahren rein

---

1) Da Stuarts Ausbeutezahlen unter der Annahme eines Radius für Stöße zweiter Art von der Größe des gaskinetischen berechnet sind, kann der Ausdruck (7) zur Berechnung größerer Wirkungsradien nicht benutzt werden. Werden Annäherungen von Quecksilberatomen und Fremdgasmolekülen miteinbezogen, bei denen die Entfernung so groß ist, daß kein Stoß zweiter Art, wohl aber eine depolarisierende Einwirkung stattfinden kann, so ergibt sich anstatt (7)

$$P = \frac{P_0}{1 + \tau\left(\frac{1}{T'} - \alpha\frac{1}{T}\right)}.$$

T' ist die Zeit zwischen zwei solchen Annäherungen, denen der zu berechnende Radius entspricht.

2) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. 38. S. 864. 1926.

formal sind, wie auch der Einführung und Berechnung der Ausbeute an Stößen zweiter Art viel Willkür anhaftet. Die auf obige Weise berechneten Radien sind in der fünften, die Ausbeutezahlen in der letzten Kolonne der Tabelle 2 angeführt. Am stärksten depolarisierend wirkt Wasserdampf, für den sich ein 4-mal größerer Radius, als der gaskinetische, ergibt. Bei keinem der untersuchten Gase reicht der depolarisierende Einfluß an denjenigen der Quecksilberatome mit dem 50-fachen Radius auch nur annähernd heran. Am wenigsten wird die Polarisation durch Helium gestört. Der Einfluß von Luft setzt sich aus denen ihrer beiden Komponenten Stickstoff und Sauerstoff additiv zusammen.

Das Verhalten der einzelnen Gase hinsichtlich der Depolarisation läßt sich genau so wie hinsichtlich der Auslöschung durch Stöße zweiter Art nicht mit ihren sonstigen physikalischen und chemischen Eigenchaften in einfacher Weise in Zusammenhang bringen. Was die starke Beeinflussung der Polarisation durch Wasserdampf betrifft, so ist diese vielleicht auf den starken Dipolcharakter des Wasserdampfmoleküls zurückzuführen. Daß die Edelgase einen verhältnismäßig geringen Einfluß ausüben, erklärt sich wohl durch ihren abgeschlossenen Schalenaufbau. Bemerkenswert ist, daß Wasserstoff ungefähr dieselbe Ausbeute liefert, wie das Edelgas Argon.

W. Schütz hat aus den qualitativen Resultaten von Wood den Schluß gezogen, daß die von Wood untersuchten Gase sich bezüglich der Depolarisation der Quecksilberresonanzstrahlung in derselben Reihenfolge anordnen lassen, wie bezüglich der von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker[1]) gemessenen Druckverbreiterung der Linie 2536,7. Nach unseren genaueren Ergebnissen läßt sich diese Folgerung nicht mehr aufrecht erhalten.

Übrigens ist die die Druckverbreiterung der Linie hervorrufende Vergrößerung der Dämpfung des Ersatzoszillators durch das Zusatzgas aus der magnetischen Beeinflussung der Resonanzstrahlung unschwer zu bestimmen. Nach der Theorie von Lorentz[2]) erfolgt die Linienverbreiterung durch die

1) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 204. 1923.

2) H. A. Lorentz, Theory of Elektrons S. 141, 309. 1916.

Unterbrechung der Ausstrahlung eines Oszillators durch einen Zusammenstoß als Folge des Fourierschen Satzes (Stoßdämpfung). J. Holtsmark[1]) hat sie auf die Einwirkung der elektrischen Felder der umgebenden Moleküle zurückgeführt.

Die Linienverbreiterung ist erst von einem Druck des Gases von einigen Atmosphären an so groß, daß sie sich genau messen läßt. Bei geringeren Drucken ist man zur Feststellung der Verbreiterung auf Absorptionsversuche angewiesen, wie sie von W. Orthmann[2]) durchgeführt worden sind, die aber keine Messungen gestatten. Dagegen bietet, wie aus den Formeln (2) und (3) zu ersehen ist, die Messung der Depolarisation bzw. Drehung der Polarisationsebene durch schwache Magnetfelder unter Gaszusatz die Möglichkeit, die Dämpfungskonstante zu berechnen. Daß durch geringen Gassatz der Einfluß des Magnetfeldes geändert wird, hat bereits Hanle für Wasserstoff und Argon festgestellt.

Aus apparatuellen Gründen war es am bequemsten, zur Bestimmung der Dämpfung das Intensitätsverhältnis $\frac{J_x - J_y}{J_x + J_y}$ in Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes zu messen. Aus (4) ergibt sich dann die Dämpfungskonstante für beliebige kleine Drucke der einzelnen Gase. Selbstverständlich konnten nur solche Drucke verwendet werden, bei welchen die Polarisation ohne Magnetfeld nicht allzustark geschwächt war. Von einer Linienverbreiterung im eigentlichen Sinne ist dabei natürlich nicht die Rede, da die gemessene Dämpfungskonstante von der Größenordnung der natürlichen Breite, also klein gegenüber der Dopplerbreite, blieb. Sie setzt sich zusammen aus der natürlichen Dämpfung (Strahlungsdämpfung) und der durch das Zusatzgas verursachten Dämpfung (Stromdämpfung von Lorentz). Die Trennung beider Einflüsse gelingt mit Hilfe einer Rechnung von W. Orthmann.[3]) Wird eine Linie von der Form einer Fehlerkurve durch zwei Ursachen verbreitert, denen die Halbwertsbreiten $\Delta\nu'$ und $\Delta\nu''$ entsprechen, so hat die resultierende Linie Fehlerkurvenform mit der Halbwerts-

1) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. 58. S. 577. 1919; Phys. Zeitschr. 25. S. 73. 1924.

2) W. Orthmann, Ann. d. Phys. 78. S. 601. 1925.

3) W. Orthmann, a. a. O. S. 613.

breite $\Delta\nu = \sqrt{\Delta\nu'^2 + \Delta\nu''^2}$. Da die Resonanzkurve eines Oszillators bei der Abschätzung der Linienbreite durch eine Fehlerkurve approximiert werden kann, läßt sich dieses Resultat auf unseren Fall übertragen. Aus der bestimmten Gesamtdämpfung μ, der die Halbwertsbreite der Resonanzkurve 2μ entspricht, und der Strahlungsdämpfung μ_0 ($2\mu_0 = 0{,}88 \cdot 10^7$ sec^{-1}) ergibt sich die Dämpfung durch das Gas als $\mu' = \sqrt{\mu^2 - \mu_0^2}$.

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Gas	Druck mm	2μ in sec^{-1}	$2\mu'$ in sec^{-1}	$2\mu'$ bezogen auf 760 mm u. 0° in sec^{-1}	Linienbreite bei 760 mm u. 0° nach Füchtbauer, Joos u. Dinkelacker in sec^{-1}
H_2	0,12	$1{,}25 \cdot 10^7$	$0{,}89 \cdot 10^7$	$5{,}62 \cdot 10^9$	$12{,}86 \cdot 10^9$
O_2	0,12	1,01	0,49	3,12	(7,86)
CO	0,12	1,33	1,00	6,31	—
CO_2	0,11	1,33	1,00	6,92	13,06
H_2O	0,13	1,48	1,39	8,14	10,61
N_2	0,11	1,30	0,96	6,92	8,26
Ar	0,27	1,57	1,30	3,65	9,66
He	0,15	1,37	1,05	5,32	—
Luft	0,10	1,28	0,93	7,07 [1])	—

In der fünften Kolonne sind die auf gleiche Molekülzahl pro Kubikzentimeter bei 760 mm Druck und 0° umgerechneten Dämpfungskonstanten, entsprechend dem Verfahren von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker, angegeben. Dabei wurde auf Grund ihrer Versuchsergebnisse angenommen, daß die Dämpfung dem Druck des Gases proportional ist. Die so erhaltenen Werte stimmen mit denen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker nur der Größenordnung, nicht aber dem Betrage nach überein. Auch ergibt sich aus unseren Versuchen eine andere Reihenfolge, in der die Gase die Dämpfung vergrößern. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, kann zurzeit nicht beantwortet werden. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern

1) Daß die Dämpfung durch Luft größer gemessen wurde, als sich bei Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung aus Stickstoff und Sauerstoff ergibt, ist wohl auf Anwesenheit von Wasserdampf zurückzuführen, da die Luft ohne Trocknung in die Apparatur eingelassen wurde.

gemessene Halbwertsbreite der unsymmetrisch verbreiterten Linie wohl kein brauchbares Maß für die Dämpfung ist.[1]) J. Stark und G. Wendt[2]) haben darauf hingewiesen, daß bei dem Zustandekommen der unsymmetrischen Absorption ein Verschmelzen der Absorptionsgebiete der Linie 2536,7 und der bereits erwähnten Bande bei 2540 Å stattfindet. Auch dürfte vielleicht die Struktur der Linie 2536,7 aus fünf Komponenten mitspielen. Die Vergrößerung der Dämpfung durch den Quecksilberdampf selbst, die von besonderem theoretischen Interesse ist, läßt sich auf obige Art, wie Versuche zeigten, wegen der sekundären Resonanz leider nicht bestimmen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer ausführlich beschriebenen einfachen lichtelektrischen Anordnung, welche ermöglicht, die Polarisation im Ultraviolett genau zu messen, wurden Versuche mit polarisierter Resonanzstrahlung der Linie 2536,7 ausgeführt.

1. Die Beeinflussung der Polarisation durch schwache Magnetfelder erwies sich als der klassischen Elektronentheorie genau entsprechend.

2. Die Stärke der Polarisation ist in hohem Maße vom Quecksilberdampfdruck abhängig. Zur Erklärung muß ein 50 mal größerer Wirkungsradius des Quecksilberatoms angenommen werden, als der gaskinetische Radius des Atoms.

3. Der auf den Dampfdruck Null extrapolierte Polarisationsgrad beträgt 80 Proz., wobei beim niedrigsten Quecksilberdampfdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mm 79,5 Proz. gemessen wurden.

4. Durch ein geeignet orientiertes starkes Magnetfeld wird die 80-proz. Polarisation in eine 100-proz. übergeführt.

5. Bei der Untersuchung der Depolarisation der Resonanzstrahlung durch fremde Gase zeigte es sich, daß der aus der Depolarisation berechnete Wirkungsradius der Moleküle bzw. Atome bei einigen Gasen größer ist als der gaskinetische Radius; bei anderen Gasen dagegen reicht die Zahl der Zusammenstöße zur Erklärung der Depolarisation aus. Am

1) Vgl. Diskussionsbemerkung von R. Ladenburg zum Vortrag von Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 23. S. 73. 1922. S. 79.

2) J. Stark und G. Wendt, Phys. Zeitschr. 14. S. 567. 1913.

stärksten depolarisierend wirkt Wasserdampf, dessen Wirkungsradius etwa das Vierfache des gaskinetischen beträgt, am schwächsten Edelgase, wobei sich für Helium eine Ausbeute an depolarisierenden Zusammenstößen von 17 Proz. ergibt.

6. Die magnetische Beeinflussung der Polarisation unter Gaszusatz ermöglichte den dämpfenden Einfluß verschiedener Gase zu bestimmen.

Vorliegende Untersuchung wurde bald nach dem Erscheinen der Veröffentlichungen von Wood und Ellett im physikalischen Institut der Universität Hamburg begonnen. Aus äußeren Gründen mußte sie zeitweilig unterbrochen werden. Sie wurde im physikalischen Institut der Technischen Hochschule München fortgesetzt. Hrn. Prof. Dr. P. P. Koch und Hrn. Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck möchte ich für entgegenkommendste Überlassung aller Mittel und Einrichtungen ihrer Institute meinen besten Dank aussprechen. Hrn. Prof. P. P. Koch bin ich außerdem für leihweise Überlassung der benutzten Polarisationsoptik zu Dank verpflichtet. Den in München benutzten Quarzbrenner und einen Teil der Quarzlinsen und Quarzplatten verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1927.

(Eingegangen 8. Februar 1927)

4. *Analyse der Zeitgesetze zusammengesetzter chemischer Reaktionen;* *von Max Bodenstein*

Unter dem Titel: „Zur Deutung des Zeitgesetzes bei der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen" erhebt Skrabal[1]) Bedenken gegen die Ableitung einer mathematischen Beschreibung und Deutung, die Herzfeld[2]) für die bei der Vereinigung von Brom und Wasserstoff von Bodenstein und Lind[2]) gemachten Beobachtungen gegeben hat. Da Hr. Herzfeld zurzeit in Amerika weilt und seine etwaige Entgegnung nur mit erheblicher Verzögerung erscheinen könnte, da andererseits ich die Herzfeldsche Deutung mannigfach benutzt habe und die ihr zugrunde liegende Denkweise nach und vor Herzfelds Publikation in sehr vielen Fällen[3]) angewandt habe, so sei es mir gestattet, diese zu verteidigen.

Das scheint mir insbesondere deswegen nötig, weil es sich bei dem ganzen Problem keineswegs um den Einzelfall der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen handelt — für den Skrabal auf einem, wie er sagt, anderen Wege zu dem gleichen Ergebnis gelangt — sondern ganz allgemein um die Beschreibung zusammengesetzter chemischer Reaktionen, bei denen aus den Ausgangsstoffen intermediäre Produkte entstehen, die sich dann erst ihrerseits zu den Endprodukten des Vorgangs umsetzen.

Skrabal bemängelt folgendes: es ist eine Reaktionsfolge angenommen, bei der aus den Molekeln von Brom und Wasserstoff, die wir miteinander gemischt haben, Atome entstehen, die dann ihrerseits mit den Molekeln sich weiter umsetzen. Um die dabei auftretenden Verhältnisse zu übersehen, wird

1) A. Skrabal, Ann. d. Phys. 82. S. 188. 1927.

2) Zitate bei A. Skrabal.

3) Ztschr. phys. Chem. 85. S. 329. 1913; Verh. D. Phys. Ges. 15. S. 690. 1913; Ztschr. f. Elektrochem. 32. S. 53. 1916 und spätere Arbeiten.

angesetzt, daß sich alsbald nach Beginn der Reaktion ein stationärer Zustand einstellt, in welchem diese Atome ebenso schnell wieder verschwinden wie sie entstehen, d. h. in welchem die gesamte Änderung ihrer, durch ihr Entstehen vermehrten, durch ihr Verschwinden verminderten Konzentration gleich Null sei.

Hiergegen wendet Skrabal ein, daß letzteres nicht richtig sein könne; in der für Entstehen und Verschwinden insbesondere der Bromatome maßgebenden Gleichung stehen außer Konstanten nur die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Molekeln, die eben durch die Reaktion ständig verbraucht werden; also könne die Konzentration der Atome nicht konstant sein.

Dagegen ist natürlich nichts zu sagen. Und trotzdem ist unsere Rechnungsweise richtig. Skrabal übersieht, daß die Gleichheit in der Geschwindigkeit von Entstehen und Verschwinden der Atome nur für den jeweiligen stationären Zustand gelten kann und gelten soll, in welchem die Gesamtreaktion keinen merklichen Fortschritt macht. Mit anderen Worten: Die Unveränderlichkeit der Konzentration der ephemeren Zwischenprodukte gilt nur für Zeiten, die klein sind gegenüber der der Gesamtreaktion.[1])

Die „einwandfreie" Ableitung, die Skrabal für das gleiche Ergebnis gibt, basiert nun auf genau der gleichen Voraussetzung. Er stellt als „Postulat" auf, daß das Gleichgewicht zwischen Br_2 und 2Br ständig eingestellt sei, während wir voraussetzen, daß die Geschwindigkeiten, mit denen Bromatome entstehen und verschwinden, in jedem Augenblick einander gleich sind. Das ist vollkommen dasselbe.[2])

---

1) Es ist möglich, daß das in Herzfelds Darstellung nicht kräftig genug zum Ausdruck gebracht worden ist. Ich habe in den Besprechungen mit jüngeren Mitarbeitern mehrfach gefunden, daß das gedankliche Schwierigkeiten macht, und habe hierauf, wie auf ein bequemes Mittel sie zu beseitigen, gelegentlich hingewiesen. (Ztschr. phys. Chem. 114. S. 221, Fußnote 1925.)

2) Wenigstens als Voraussetzung und ebenso in den Folgerungen, wenn diese richtig gezogen werden. Skrabals Gleichung 25 aber ist falsch; sie besagt $\left(\frac{d[Br]}{dt} + \frac{d[H]}{dt} = 0\right)$, daß die Geschwindigkeit, mit der die Wasserstoffatome zunehmen, gleich ist der, mit der die Brom-

Aber unsere Rechnungsweise führt weiter. Daß die beiden Voraussetzungen gleichwertig sind, und daß daher Skrabal mit der Voraussetzung dauernder Gleichgewichtseinstellung auskommt, liegt daran, daß zufällig in dem angenommenen und inzwischen ja in allen Konsequenzen verifizierten Reaktionsmechanismus die Bromatome in summa nicht anders entstehen als durch Spaltung der Molekeln und nicht anders verschwinden als durch Wiedervereinigung miteinander. Denn jedes Bromatom, das durch die Reaktion mit Wasserstoff verbraucht wurde, erscheint unmittelbar danach wieder aus Br_2 oder HBr durch x in Freiheit gesetzt.

Wenn wir aber die Bildung der Bromatome durch Belichten willkürlich vermehren, und wenn sie dann, wie wir jetzt wissen[1]), beim Zusammentritt nicht ohne weiteres Brommolekeln bilden, sondern teilweise wieder als Atome auseinanderfahren, so können wir all dies — und alle anderen derartigen Vorgänge — nicht mehr beschreiben durch Einführung dauernd eingestellter Gleichgewichte, für die das Massenwirkungsgesetz gilt, wohl aber anstandslos, wenn wir ansetzen, daß die jeweilige Geschwindigkeit der Bildung der Zwischenstoffe ebenso groß ist wie die, mit der sie wieder verschwinden, wobei der Weg, auf dem das eine und das andere statthat, beliebig vielseitig sein kann.

Vielleicht ist es nützlich, diese Verhältnisse zu illustrieren an einem ganz einfachen und geläufigen Beispiel, daß zudem den Vorzug hat, daß die intermediären Stoffe bekannt sind und in meßbaren Mengen auftreten.

Für die Verseifung des Äthylacetats durch Ammoniak lautet die Bruttogleichung:

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_4OH = CH_3COONH_4 + C_2H_5OH.$$

Wir wissen aber, daß in Wirklichkeit das Hydroxylion reagiert:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH.$$

---

atome verschwinden, d. h. z. B. am größten ist, wenn die Reaktion zu Ende ist und gar kein Brom mehr vorhanden ist; eine völlig unmögliche Folgerung, die nur dadurch zustande kommt, daß Skrabal bei dem Ansatz für das dBr/dt das Auftreten der Bromatome durch Spaltung der Molekeln und ihr Verschwinden durch Vereinigung miteinander unterdrückt.

1) Max Bodenstein, Ber. Pr. Akad. d. Wiss. S. 104. 1926.

Das beschreiben wir üblicherweise so — in der Sprache der klassischen Dissoziationstheorie, wobei uns hier nicht interessiert, ob wir die noch unverändert benutzen dürfen:

Es ist dauerndes Gleichgewicht vorhanden zwischen dem (hydratisierten) Ammoniak und seinen Ionen

$$NH_4OH \leqq NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Dies Gleichgewicht ist gegeben durch

$$K = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]\cdot[OH']}, \quad [OH'] = K \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}.$$

Daher die Geschwindigkeit der Hauptreaktion:

$$+\frac{d[CH_3COO']}{dt} = k\cdot[CH_3COOC_2H_5]\cdot[OH'] = k\cdot K\cdot\frac{[CH_3COOC_2H_5]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]}.$$

In unserer Sprache haben wir:

1. $NH_4OH = NH_4^{\cdot} + OH'$. Konstante k_1.
2. $CH_3COOC_2H_5 + OH' = CH_3COO' + C_2H_5OH$. Konstante k_2.
3. $NH_4^{\cdot} + OH' = NH_4OH$. Konstante k_3

$$+\frac{d[OH']}{dt} = k_1[NH_4OH];$$

$$-\frac{d[OH']}{dt} = k_2[CH_3COOC_2H_5]\cdot[OH'] + k_3[NH_4^{\cdot}]\cdot[OH'].$$

Diese Gleichungen gelten natürlich ganz allgemein. Für den stationären Zustand, d. h. für jeden Zeitraum, in welchem die rechts stehenden Konzentrationen sich nicht merklich ändern, können wir die Absolutwerte von $+\frac{d[OH']}{dt}$ und $-\frac{d[OH']}{dt}$ einander gleich setzen:

$$k_1[NH_4OH] = k_2[CH_3COOC_2H_5]\cdot[OH'] + k_3[NH_4^{\cdot}]\cdot[OH']$$

$$[OH'] = \frac{k_1[NH_4OH]}{k_2[CH_3COOC_2H_5] + k_3[NH_4^{\cdot}]}$$

und daher resultiert für die Reaktion 2:

$$+\frac{d[CH_3COO']}{dt} = \frac{k_1\cdot k_2\cdot[CH_3COOC_2H_5]\cdot[NH_4OH]}{k_2[CH_3COOC_2H_5] + k_3[NH_4^{\cdot}]}.$$

Das wird mit der unter der Annahme des ständig eingestellten Ionengleichgewichts berechneten Gleichung identisch, wenn $k_2[CH_3COOC_2H_5] \ll k_3[NH_4^{\cdot}]$, und da die Geschwindigkeit, mit der das Hydroxylion mit dem Ester reagiert, tat-

sächlich sehr gering ist gegenüber der der Vereinigung mit Ammoniumion, so beschreibt unsere Gleichung den Vorgang der Verseifung genau so wie die übliche. Aber sie würde ihn ebensogut beschreiben, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt wäre, und darum ist diese Rechnungsart notwendig, sobald am Verbrauch — oder an der Entstehung — der intermediären Stoffe mehrere Reaktionen in kommensurablem Maße beteiligt sind.

Im übrigen aber unterscheidet sie sich nicht im mindesten von dem, was uns längst in Fleisch und Blut übergegangen ist, und wenn Skrabal Schwierigkeiten findet, so liegt das nur an dem Mißverständnis, daß er den „stationären Zustand", innerhalb dessen die Gesamtänderung der Konzentration der Bromatome gleich Null gesetzt werden soll, als etwas langdauerndes nimmt, ja über die gesamte Reaktionsdauer ausdehnt, während er in Wirklichkeit nur in Zeiten herrschen kann und herrschen soll, in denen keine merkliche Änderung in der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auftritt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Februar 1927)

5. *Lichtelektrische Untersuchungen an ammoniakbeladenem Platin;*

von Helmut Leupold

Die Wirkung verschiedener Gase auf die lichtelektrische Elektronenemission der Metalle, namentlich des Platins, war im Jahre 1913 Gegenstand eingehender Untersuchungen, die im Dresdner Institut von Georg Paech ausgeführt worden sind.[1]) Er gelangte zu dem Ergebnis, daß in Gasen mit hoher Dielektrizitätskonstante die lichtelektrische Elektronenemission verhältnismäßig groß ist. Die Beziehung zwischen lichtelektrischer Elektronenemission und Dielektrizitätskonstante wird im allgemeinen nicht einfach sein, da die Gase noch durch Elektronenabsorption und vielleicht auch auf anderem Wege auf den lichtelektrischen Effekt einwirken können. Paech streifte damals die Frage, ob die lichtelektrische Elektronenemission auch infolge der Absorption des ultravioletten Lichtes durch die betreffenden Gase beeinflußt wird. Die Arbeiten von Paech und seinen Vorgängern[2]) hatten zwei Unvollkommenheiten; erstens einmal reinigte man die Oberflächen der untersuchten Metallfolien nur durch Ausglühen im Bunsenbrenner von den anhängenden Gasschichten, ehe man sie mit den betreffenden Gasen belud, — ein Umstand, auf den schon Paech hinwies, — und zweitens arbeitete man nicht mit spektral zerlegtem, sondern mit weißem Lichte.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand darin, die Wirkung der Ammoniakbeladung des Platins auf die lichtelektrische Elektronenemission in Abhängigkeit von der Wellenlänge festzustellen. Dabei sollte der etwaigen Einwirkung

1) G. Paech, Ann. d. Phys. 43. S. 135—164. 1914.

2) Weitere Literaturangaben befinden sich in der oben erwähnten Arbeit von G. Paech.

der Absorption des ultravioletten Lichtes durch den Ammoniak besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Unsere Aufgabe zerfällt demnach in zwei Teile. Im ersten Teile, der Voruntersuchung, wurde zunächst die Absorption des ultravioletten Lichtes in Ammoniak in Abhängigkeit von der Wellenlänge verfolgt. Erst der zweite Teil, die Hauptuntersuchung, war rein lichtelektrischen Versuchen gewidmet.

I. Teil

Die Absorptionsmessungen

a) *Die Versuchsanordnung.* Als Lichtquelle zur Erzeugung des ultravioletten Lichtes diente eine Quecksilberdampflampe der Firma Heräus in Hanau. Sie stand unmittelbar vor dem Eintrittsspalt eines Ultraviolettmonochromators von Fueß ohne Zwischenschaltung eines Kondensors. Der Monochro-

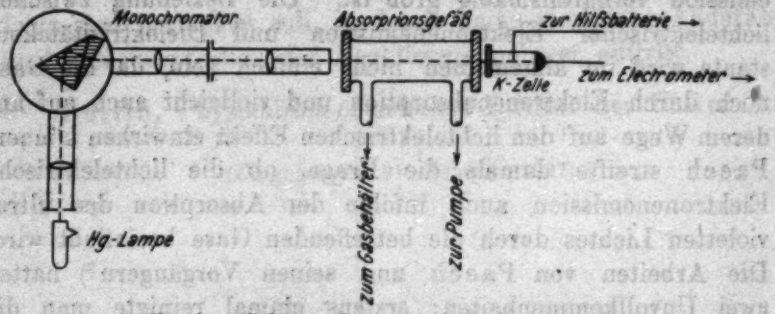


Fig. 1. Schema der optischen Anordnung

mator hatte feststehende Rohre und ein bewegliches Straubelsches Prisma mit konstanter Ablenkung von 90° und Wellenlängentrommel. Das aus dem Eintrittsspalt kommende einfarbige Licht passierte, um parallel gemacht zu werden, zunächst noch einen Achromaten, ehe es durch das Absorptionsgefäß hindurch in die Kaliumzelle gelangte. Das Absorptionsgefäß diente zur Aufnahme des Ammoniaks. Mittels Kaliumzelle und Elektrometer wurden die Lichtintensitäten gemessen. Fig. 1 zeigt den optischen Teil der Versuchsanordnung in schematischer Darstellung. Die Absorptionsgefäße waren Messingrohre von 25,2 bzw. 5 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser, die an ihren beiden Enden mit Flanschen

versehen waren, auf die die Quarzplatten mit Pizein luftdicht aufgekittet waren. Zum Ein- und Auslassen des Ammoniaks waren auf jedes Absorptionsgefäß seitlich je ein Einlaß- und Austrittsrohr aus Messing von 6 mm Durchmesser aufgesetzt worden. Mittels dieser Rohre wurde das jeweils benützte Absorptionsgefäß durch kurze, gut aufgekittete Schlauchstücke aus dickem Gummi an die Glasrohrleitungen der übrigen Anordnung angeschlossen.

b) *Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Gase.* Der Absorptionskoeffizient eines Mediums ist definiert durch die Gleichung (1)

$$J = J_0 e^{-\alpha l}, \tag{1}$$

wobei J_0 die Intensität des Lichtes vor dem Eintritt in das absorbierende Medium, J die Intensität nach dem Austritt aus demselben und l die Dicke der absorbierenden Schicht des betreffenden Mediums bedeuten. J_0 und J dürfen in beliebigen Einheiten gemessen werden.

Es gibt im wesentlichen 3 Methoden, um α zu bestimmen. Bei den beiden an erster Stelle zu nennenden mißt man J_0 und J unmittelbar in beliebigen Einheiten.

1. Man bestimmt J_0, indem man das Absorptionsgefäß aus dem Strahlengang ausschaltet und J dadurch, daß man das gasgefüllte Gefäß in den Strahlengang hineinbringt bei konstant brennender Lichtquelle. Dabei muß vorher die Absorption des Lichtes durch die Gefäßverschlußplatten auf dieselbe Weise bestimmt worden sein.

2. Bei der zweiten Art ist die Kenntnis der Lichtabsorption durch die Verschlußplatten nicht notwendig. Zur Bestimmung von J_0 läßt man das Licht a) entweder das mit einem nicht absorbierenden Gas gefüllte Gefäß passieren, oder aber b) man pumpt es vorher aus und bestimmt dann J, nachdem man das zu untersuchende Gas in das Gefäß eingelassen hat.

3. Bei der dritten Methode verzichtet man auf eine unmittelbare Feststellung von J_0. Man läßt das Licht gleich von vornherein durch das gasgefüllte Absorptionsgefäß hin-

durchtreten und bestimmt die Intensitäten J_1 und J_2 an der Austrittsstelle für zwei verschiedene Schichtdicken l_1 und l_2, indem man das Gefäß ausziehbar gestaltet. α und eventuell auch J_0 lassen sich aus den beiden Gleichungen

$$J_1 = J_0 \cdot e^{-\alpha l_1}$$
$$J_2 = J_0 \cdot e^{-\alpha l_2}$$

berechnen.

In den folgenden Versuchen kam die Methode 2b zur Verwendung, da eine Vakuumanordnung zur Verfügung stand.

c) *Gewinnung des Ammoniaks.* Den für unsere Zwecke verwendeten chemisch reinen wasserfreien Ammoniak lieferte die Firma C. A. F. Kahlbaum in Stahlflaschen. Ehe er in das Absorptionsgefäß bzw. die lichtelektrische Zelle gelangte, leitete man ihn zunächst in einen Glaskolben von 10 Liter Inhalt, der vor der Füllung auf etwa 10^{-3} mm Hg ausgepumpt war, und der eine ausreichende Menge gebrannten Kalkes enthielt, um den Ammoniak nötigenfalls noch weiter zu trocknen. Der Druck in dem Glaskolben, der als Gasbehälter diente, betrug immer einige 100 mm mehr als der Luftdruck. Vor jeder Füllung wurde die Rohrleitung, die zum Gasbehälter führte, erst gut mit Ammoniak durchgespült und dann der Einlaßhahn zum Gasbehälter geöffnet. Um den Druck kontrollieren zu können, war der Gasbehälter mit einem offenen Quecksilbermanometer versehen.

d) *Meßmethode und Gang einer Meßreihe.* Die Intensitäten des ultravioletten Lichtes vor und nach der Absorption wurden auf lichtelektrischem Wege mittels einer Kaliumzelle nach Dember und eines Dolezalek-Quadrantenelektrometers gemessen. Hierbei wurde die Kompensations- oder Nullmethode von Giese[1]) in ihrer ursprünglichen Form benutzt. Die Anordnung dieser Nullmethode geht aus Fig. 2 hervor. Die Walzenbrücke mußte so eingestellt werden, daß das Elektrometer auch beim Belichten der Kaliumzelle „Null" anzeigte. Die lichtelektrische Stromstärke war dann gegeben durch den Quotienten aus dem Potentialabfall längs des Bronsonwiderstandes dividiert durch die Größe des Widerstandes.

1) W. Giese, Wied. Ann. 17. S. 19. 1882.

Da die lichtelektrischen Ströme nur miteinander zu vergleichen waren, so brauchten wir die Größe des Bronsonwiderstandes nicht zu kennen, sondern nur den jeweiligen Potentialabfall längs desselben, der an der Walzenbrücke abgelesen werden konnte.

Zu bemerken ist noch, daß die Kaliumzelle in ein vollständig luftdicht schließendes Metallgehäuse gesetzt werden mußte, das ein Schälchen mit Phosphorpentoxyd enthielt zum Trocknen der eingeschlossenen Luftmenge. Diese Maßnahme war notwendig, da jede Spur Feuchtigkeit, die sich an den Elektrodeneinschmelzstellen der Kaliumzelle festsetzte, sofort

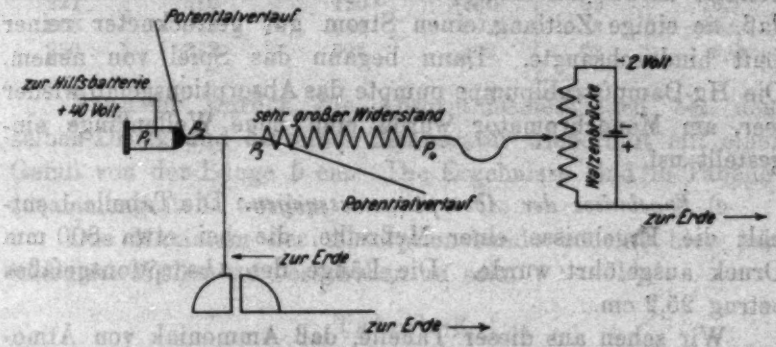


Fig. 2. Schema der Nullschaltung von Giese

starke elektrische Störungen hervorrief, die ein elektrometrisches Arbeiten sehr erschwerten. Das Licht gelangte durch ein dicht aufgekittetes Quarzfenster in das Innere des Gehäuses und damit in die Zelle, die ebenfalls ein Quarzfenster trug.

Der Gang einer Messung ist folgender: Nachdem der Gasbehälter mit Ammoniak gefüllt war, pumpte die Hg-Dampfstrahlpumpe das Absorptionsgefäß auf etwa 10^{-3} mm Hg aus. In der Zwischenzeit brannte die Lampe ein, der Monochromator wurde auf die betreffende Wellenlänge eingestellt, und der Nullpunkt des Elektrometers bei aufgezogenem Erdschlüssel bestimmt. Sodann zog man die Lichtklappe vor dem Eintrittsspalt des Monochromators auf und belichtete dadurch die Kaliumzelle mit der betreffenden Wellenlänge. Entsprechendes Verstellen der Walzenbrücke sorgte dafür, daß

das Elektrometer auch während des Belichtens auf Null stehen blieb, was einige Übung erforderte. Wenn das Elektrometer ruhig stand, wurde der Brückenstand abgelesen, das Absorptionsgefäß durch Schließen des Verbindungshahnes von der Pumpe abgeschaltet und dann durch Öffnen des Gashahnes mit Ammoniak gefüllt. Abermaliges Verstellen der Walzenbrücke brachte das Elektrometer wieder auf Null zurück. Darauf mußte der Brückenstand, sowie der Druck des Ammoniaks im Absorptionsgefäß am Barometer und die Temperatur abgelesen werden. Nachdem dies geschehen war, schloß man die Lichtklappe wieder; die Wasserstrahlpumpe befreite darauf das Absorptionsgefäß von Ammoniak dadurch, daß sie einige Zeitlang einen Strom gut getrockneter reiner Luft hindurchsaugte. Dann begann das Spiel von neuem. Die Hg-Dampfstrahlpumpe pumpte das Absorptionsgefäß wieder leer, am Monochromator wurde eine neue Wellenlänge eingestellt usf.

e) *Ergebnisse der Absorptionsmessungen.* Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einer Meßreihe, die bei etwa 800 mm Druck ausgeführt wurde. Die Länge des Absorptionsgefäßes betrug 25,2 cm.

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß Ammoniak von Atmosphärendruck im ultravioletten Gebiete von 239 $\mu\mu$ an abwärts eine deutliche Absorptionsbande aufweist, deren Maximum bei 221 $\mu\mu$ liegt.

Tabelle 1

Wellenlänge in $\mu\mu$	Stand der Brücke		Druck des NH_3 in mm Hg	Temp. in Grad Celsius	Absorption in %
	Im Gefäßvakuum	Gefäß mit NH_3 gefüllt			
217	190	55	801	22	71,1
221	333	86	800	22	74,2
226	309	228	802	22	26,2
230	416	408	802	22	1,9
238	328	328	804	23	0,0
254	487	487	803	23	0,0
265	478	478	798	23	0,0
302	412	412	805	23	0,0
313	484	484	806	23	0,0
365	327	327	799	23	0,0
435	368	368	803	23	0,0

Die Tabelle 2 gibt das Ergebnis einer Meßreihe wieder, die unter denselben Verhältnissen ausgeführt worden ist. Die zweite Versuchsreihe bestätigt die Ergebnisse der ersten. Namentlich tritt hier deutlich das Maximum der Absorptionsbande bei 221 $\mu\mu$ hervor.

Tabelle 2

Wellenlänge in $\mu\mu$	Stand der Brücke		Druck des NH_3 in mm Hg	Temp. in Grad Celsius	Absorption in %
	Im Gefäßvakuum	Gefäß mit NH_3 gefüllt			
217	281	81	798	22	71,2
221	510	120	800	22	76,5
226	348	253	802	23	26,2
230	312	306	802	23	2,0

Nunmehr wurden die Absorptionsmessungen bei demselben Druck und derselben Temperatur wiederholt mit einem Gefäß von der Länge 5 cm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt worden.

Das Maximum der Absorptionsbande scheint hier nach kürzeren Wellen zu verschoben zu sein.

Tabelle 3

Wellenlänge in $\mu\mu$	Stand der Brücke		Druck in mm Hg	Temperatur in Grad C	Absorption in %
	im Gefäß Vakuum	im Gefäß NH_3			
217	320	130	798	22	59,4
221	333	171	802	22	48,6
226	319	293	804	23	8,2
230	453	453	797	23	0,0
230	453	453	797	23	0,0
226	418	386	800	23	7,7
221	352	178	803	22	49,4
217	372	152	799	22	59,1

Berechnet man mit Hilfe der Gleichung $J = J_0 e^{-\alpha l}$ aus der gemessenen Absporption einer 25,2 cm langen Schicht die prozentuale Absorption einer 5 cm langen Ammoniakschicht bei demselben Druck und derselben Temperatur, so ergeben sich für die einzelnen Wellenlängen Werte, die in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4

(Prozentuale Absorption für $l = 5$ cm aus derjenigen für $l = 25{,}2$ cm, berechnet mit Hilfe der Gleichung $J = J_0 e^{-\alpha l}$.)

Wellenlänge in $\mu\mu$	Beobachteter Wert der prozentualen Absorption	Berechneter Wert der prozentualen Absorption
217	59,4	21,8
221	48,6	23,5
226	8,2	5,9
230	0,0	0,4

Sie enthält außer der berechneten Absorption an erster Stelle noch die beobachtete, um den Unterschied beider Werte deutlich hervortreten zu lassen. Hierzu ist zu bemerken, daß man mit feineren Mitteln für die Wellenlänge 230 $\mu\mu$ auch bei einer Schichtdicke von 5 cm noch eine Absorption hätte beobachten können. Bildet man den Quotienten aus beobachtetem und berechnetem Werte für die einzelnen Wellenlängen, so nähert er sich nach längeren Wellen zu allmählich dem Werte 1. Für die Wellenlänge 217 $\mu\mu$ beträgt er in unserem Falle 2,72.

Die großen Unterschiede in den Werten der beobachteten und berechneten Absorption können nicht etwa als Meßfehler gedeutet werden. Hierfür ist vielmehr die Versuchsanordnung verantwortlich zu machen. Wie in Abschnitt b) erwähnt worden ist, kam bei uns die Methode 2b zur Anwendung. Es ist anzunehmen, daß von den Quarzplatten eine gewisse Menge Ammoniak adsorbiert wird, nachdem er in das bis auf 10^{-2} mm Hg ausgepumpte Gefäß eingelassen worden ist. Ammoniak und auch andere Gase werden von Glas- und Quarzoberflächen stark absorbiert[1]), was Bangham und Burt nachgewiesen haben und was gelegentlich der Paechschen Arbeit vermutet worden ist. Die adsorbierte Ammoniakschicht, die auf den beiden Quarzverschlußplatten haftet, wird ihrerseits wieder einen Absorptionskoeffizienten β haben, der von α verschieden ist. Wir müssen daher die Gleichung (1) modifizieren und an ihre Stelle eine Gleichung von der Form (2) setzen,

$$J = J_0 e^{-(\alpha l + \beta d)}. \tag{2}$$

1) D. H. Bangham u. F. P. Burt, Proc. Roy. Soc. London (A) 105. S. 481—488. 1924.

α bedeutet hier wieder den Absorptionskoeffizienten des Ammoniakgases, β denjenigen der von den Quarzplatten adsorbierten Schicht, l die Länge der Ammoniakgasschicht, oder in sehr guter Annäherung die Länge des Absorptionsrohres, und d die gesamte Dicke der von beiden Quarzplatten adsorbierten Ammoniakschicht. Es ist anzunehmen, daß d höchstens gleich der Dicke einiger Molekülschichten ist, die von den Quarzplatten festgehalten werden.

Zur Belegung dafür, daß Ammoniak von Glasoberflächen stark adsorbiert wird, soll hier gleich eine Beobachtung mitgeteilt werden, die bei den lichtelektrischen Versuchen gemacht worden ist. Der Ammoniak wurde in die lichtelektrische Zelle geleitet, nachdem sie mehrere Tage lang bis auf etwa 10^{-4} mm Hg ausgepumpt war. Es hat sich dabei gezeigt, daß der Druck des Ammoniaks in der Zelle 24 Stunden nach dem Zeitpunkt des Einlassens von 800 mm Hg bis auf 680 mm Hg, also um 120 mm Hg gesunken war. Die Druckabnahme erfolgte anfangs so rasch, daß sie am Manometer zu beobachten war, später aber immer langsamer und langsamer. Bei den Absorptionsmessungen machte sich das Sinken des Druckes im Laufe der Zeit störend bemerkbar, weil während der Einstellung des Elektrometers zur Bestimmung von J ein bis zweimal Ammoniak zugelassen werden mußte, um den Druck der Messung angenähert konstant zu halten. Aus alledem geht hervor, daß die Menge des adsorbierten Gases ziemlich groß ist. Freilich wird dabei ein sehr großer Teil, wenn nicht der größte, von den Kittstellen und dem Fett der Hähne und Schliffe aufgenommen werden.

Aus der Gleichung (2) bzw. aus den beiden Gleichungen (3)

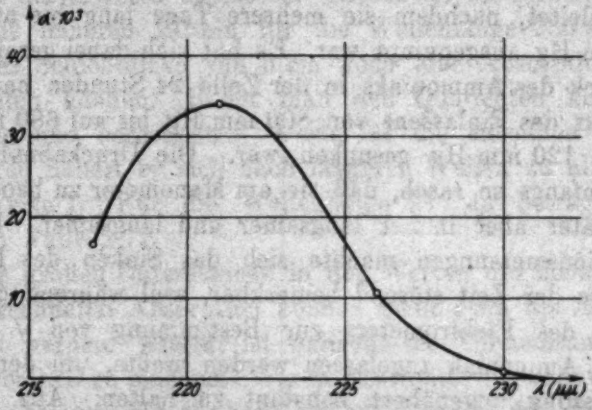
$$(3)\qquad \begin{cases} J_1 = J_{01}\, e^{-(\alpha l_1 + \beta d)} \\ J_2 = J_{02}\, e^{-(\alpha l_2 + \beta d)} \end{cases}$$

in denen J_1, J_2, J_{01}, J_{02}, l_1 und l_2 bekannt sind, lassen sich der Absorptionskoeffizient α des Ammoniakgases, sowie das Produkt $\beta \cdot d$, das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten des von den Quarzplatten adsorbierten Ammoniaks und der Dicke seiner Schicht, berechnen. Die Werte enthält die Tabelle 5.

Tabelle 5

Wellenlänge in $\mu\mu$	α bei 800 mm Hg Druck	βd bei 800 mm Hg Druck
217	0,017	0,816
221	0,034	0,498
226	0,011	0,031
230	0,001	0,000

Die Lage des Absorptionsmaximums des Ammoniakgases bei der Wellenlänge 221 $\mu\mu$ ist aus der Tab. 5 weit besser zu erkennen als aus den Tabellen 1 und 2. Die Werte der α und $\beta \cdot d$ sind in den Figg. 3 und 4 als Funktion der Wellen-



Der Absorptionskoeffizient α von Ammoniak als Funktion der Wellenlänge bei einem Drucke von 800 mm Hg
Fig. 3

länge graphisch dargestellt worden. Der Verlauf der Kurve der Fig. 4, von der nur 3 Punkte bestimmt werden konnten, ist nicht sicher.

f) *Kritik der Ergebnisse.* Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gleichung

$$J = J_0 e^{-(\alpha l + \beta d)}$$

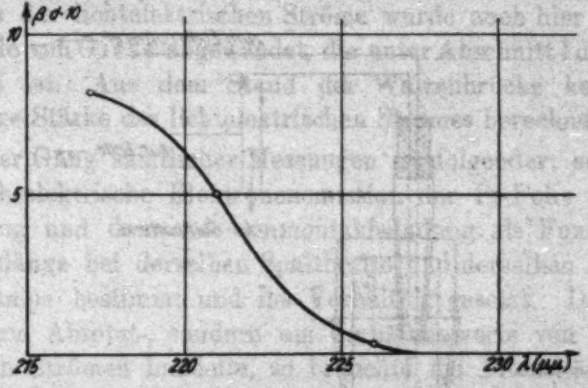
besteht darin, daß die Dicke d der adsorbierten Ammoniakschicht groß ist gegenüber der Wellenlänge des adsorbierten Lichtes, eine Voraussetzung, die hier nicht zutrifft, da die ganze Dicke d dieser dünnen Schicht möglicherweise kleiner ist als die Wellenlänge des von ihr absorbierten Lichtes. Der

Ansatz (2) bzw. (3) kann daher nur eine Annäherung sein. Hr. Goldschmidt hat aber im Dresdner Institut bei Absorptionsmessungen an dünnen Platinschichten festgestellt, daß die Gleichung

$$J = J_0 e^{-\beta d}$$

auch dann noch gilt, wenn d sehr viel kleiner ist, als die Wellenlänge des absorbierten Lichtes.

Im vorigen Jahre sind von den beiden russischen Physikern G. Landsberg und A. Predwoditeleff Absorptionsmessungen an Ammoniak im ultravioletten Lichte vorgenommen worden[1]) und zwar nach der dritten Methode [vgl. Abschnitt b)] also mit ausziehbarem Absorptionsrohr. Die beiden russischen



Das Produkt $\beta \cdot d$ von Ammoniak als Funktion der Wellenlänge bei einem Drucke von 800 mm Hg
Fig. 4

Physiker erwähnen nichts von einer Absorption des Lichtes durch adsorbierte Gasschichten. Das ist auch ganz erklärlich. Die Absorption durch die dünnen Schichten tritt bei ihnen nur als konstanter Faktor auf, der bei der Berechnung von α herausfällt; sie war sowohl bei der Bestimmung von J_1 als auch J_2 schon vorhanden. Bei uns dagegen fehlte bei der Messung von J_{01} und J_{02} die dünne Schicht, sie kam erst bei der Bestimmung von J_1 und J_2, nachdem sie sich nach dem Einlassen des Gases gebildet hatte, zur Wirkung. Für die

1) G. Landsberg u. A. Predwoditeleff, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 544—551. 1925.

Beurteilung der lichtelektrischen Vorgänge an ammoniakbeladenen Metallen, die im folgenden Teile behandelt werden, spielt die Absorption des Lichtes durch adsorbierte Gasschichten eine wesentliche Rolle. Die Methode 2b war deshalb für unsere Zwecke am günstigsten.

II. Teil

Die lichtelektrischen Versuche

a) *Die Versuchsanordnung.* Die Anordnung für die lichtelektrischen Messungen unterscheidet sich von der vorher beschriebenen dadurch, daß an die Stelle des Absorptionsgefäßes die lichtelektrische Zelle getreten ist, deren Einzelheiten man aus Fig. 5 ersehen kann. Sie war von zylindrischer Form,

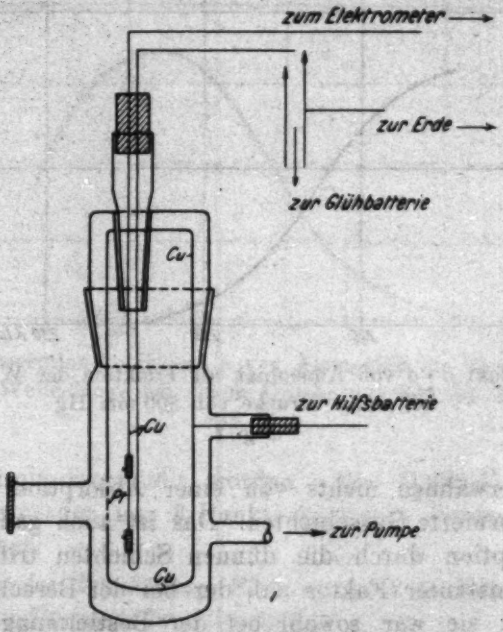


Fig. 5. Schema der lichtelektrischen Zelle

ihre Innenwandungen waren nicht versilbert. Als elektrostatischer Schutz diente ein Kupferzylinder, der die Platinfolie sowie ihre Zuleitung zum Elektrometer umgab. Um das Licht auf die Folie gelangen zu lassen, erhielt der Kupferzylinder ihr gegenüber eine rechteckige Öffnung. An den

Kupferzylinder, der zugleich als Netz diente, wurde das beschleunigende Potential angelegt. Die Enden der Platinfolie waren mit Kupferstäben verbunden, die durch Bernstein isoliert und mit demselben gut verkittet nach außen geführt wurden. Der eine der beiden Kupferstäbe stand mit der Elektrometerleitung in Verbindung, während der andere lediglich zur Zuleitung des Glühstromes diente, den man durch einen Teil der Elektrometerleitung führte. Die Platinfolie war 2,2 cm lang, 0,3 cm breit und 0,001 cm dick. Die Zelle trug ein Ansatzrohr, auf das eine Quarzplatte aufgekittet war. Die Entfernung der Platinfolie von der Innenfläche dieser Quarzplatte betrug 9 cm.

b) *Die Meßmethode und das Ergebnis der Messungen.* Zum Messen der lichtelektrischen Ströme wurde auch hier die Nullmethode von Giese angewendet, die unter Abschnitt I d) genannt worden ist. Aus dem Stand der Walzenbrücke konnte die jeweilige Stärke des lichtelektrischen Stromes berechnet werden.

Der Gang sämtlicher Messungen ist folgender: erst wurde die lichtelektrische Elektronenemission der Pt-Folie mit Luftbeladung und dann mit Ammoniakbeladung als Funktion der Wellenlänge bei derselben Spaltbreite und derselben Intensität der Lampe bestimmt und ins Verhältnis gesetzt. Da es sich nicht um Absolut-, sondern um Verhältniswerte von lichtelektrischen Strömen handelte, so brauchte die Intensität der betreffenden Linien des Quecksilberspektrums nicht energetisch ausgewertet zu werden.

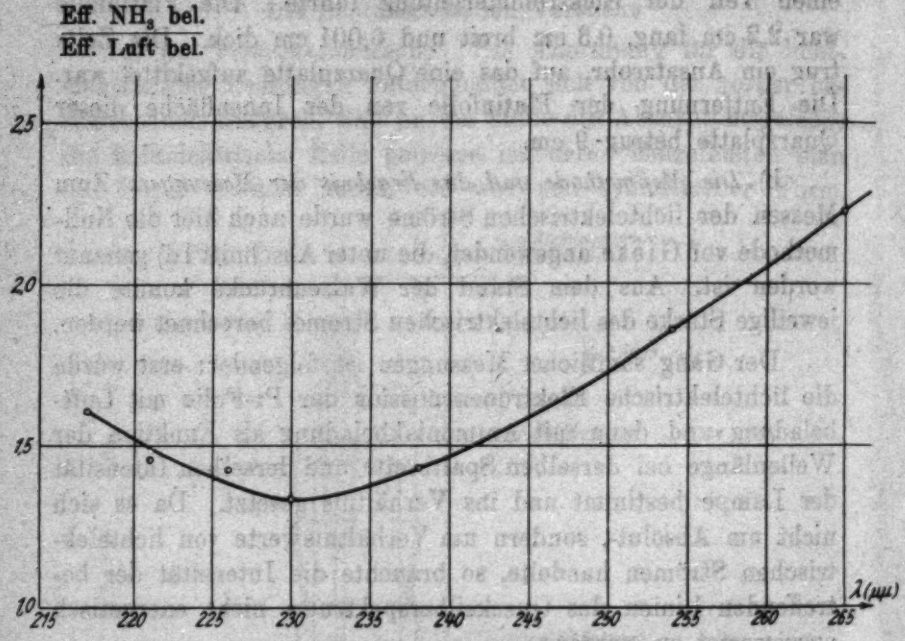
Das Ergebnis der beiden ersten Versuchsreihen ist in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt worden.

Tabelle 6 und 7

Wellenlänge in $\mu\mu$	1 luftbeladen	2 NH_3-beladen	3 2 : 1	1 luftbeladen	2 NH_3-beladen	3 2 : 1
217	80	130	1,625	56	90	1,607
221	138	205	1,486	106	155	1,462
226	195	280	1,436	144	205	1,424
230	286	341	1,445	190	254	1,337
238	277	446	1,610	240	343	1,429
254	262	640	2,443	210	390	1,857
265				18	40	2,222

Hierin bedeuten die Spalten
1 den Stand der Brücke bei luftbeladener Folie,
2 den Stand der Brücke bei ammoniakbeladener Folie,
3 das Verhältnis von 2 : 1.

Hierzu ist folgendes zu bemerken. Der Druck bei all diesen Messungen betrug etwa 10^{-3} mm Hg. Vor der Messung von 1 wurde die Folie einmal einige Sekunden lang im Vakuum



Meßdruck 10^{-3} mm Hg. Die Messung in der NH_3-Atmosphäre geschah bei Stoßionisation
Fig. 6

dunkelrot geglüht, um oberflächliche Verunreinigungen zu beseitigen. Nach Beendigung von 1 wurde Ammoniak in die Zelle eingelassen, der etwa 5 Minuten nach dem Zeitpunkt des Einlassens wieder mit der Wasserstrahlpumpe und dann mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe abgepumpt wurde bis auf einen Druck von 10^{-3} mm Hg. Der Druck des Ammoniakgases in der Zelle betrug während der Beladungsdauer der Folie 760 mm Hg. Am Netz lagen während der Messung 40 Volt. Die Spalte 3 der Tab. 7 ist in der Fig. 6 graphisch dargestellt worden. Auffallend an dieser Kurve ist der Abfall nach

kürzeren Wellen zu von 265 bis 230 $\mu\mu$ und dann der Anstieg im Gebiete der Absorptionsbande von 230 bis 217 $\mu\mu$ entsprechend der Zunahme von βd.

Die beiden letztgenannten Versuchsreihen sind noch einmal wiederholt worden mit einem beschleunigenden Potential von 10 Volt unter sonst den gleichen Bedingungen wie vorher. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt worden.

Tabelle 8 und 9

Wellenlänge in $\mu\mu$	1 luftbeladen	2 NH_3-beladen	1 luftbeladen	2 NH_3-beladen
217	70	69	38	40
221	120	121	67	68
226	158	157	93	94
230	173	172	108	108
238	194	192	187	189
254	210	226	201	210
265	20	25	21	23

Die Bedeutung der Spalten 1 und 2 ist die gleiche wie in den Tabellen 6 und 7. Aus den Tabellen 8 und 9 ist zu erkennen, daß die Ammoniakbeladung diesmal gar keinen Einfluß ausgeübt hat, außer vielleicht bei den längeren Wellen von 254 $\mu\mu$ an aufwärts. Das Ergebnis der beiden letzten Versuchsreihen steht scheinbar im Widerspruch zu dem der vorhingenannten. Als aber 40 Volt an das Netz gelegt wurden, mußte in der letzten Versuchreihe beim Belichten der ammoniakbeladenen Folie mit der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ die Walzenbrücke auf 270 gestellt werden, damit das Elektrometer wieder seine Anfangsstellung einnahm. Dies spricht dafür, daß die beiden ersten Meßreihen mit ammoniakbeladener Folie (Tab. 6 und 7) im Gebiete der Stoßionisation ausgeführt worden sind. Ich konnte feststellen, daß die luftbeladene, schwach geglühte Folie bei einem Drucke von 10^{-3} mm Hg und einem Netzpotential von 10 Volt denselben lichtelektrischen Strom gab wie bei einem solchen von 40 Volt. Dagegen zeigte beim Arbeiten mit ammoniakbeladener Folie bei 10^{-3} mm Druck das Elektrometer bei 40 Volt am Netz einen größeren Wert des lichtelektrischen Stromes an, als wenn 10 Volt am Netz lagen. Es ist dies vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei

dem niedrigen Drucke sich dauernd Ammoniakmoleküle von der Folie loslösen, so daß in unmittelbarer Nähe derselben der Druck größer als 10^{-3} mm ist und so zu merkbarer Stoßionisation Veranlassung vorliegt.

Im folgenden ist immer darauf geachtet worden, daß die lichtelektrischen Messungen sowohl bei der ammoniakfreien als auch bei der ammoniakbeladenen Folie ohne merkbare Stoßionisation ausgeführt worden sind. Wegen des auffälligen Verlaufs der Kurve in Fig. 6, namentlich im Gebiete der Absorptionsbande, erachtete ich es für nötig, die Ergebnisse der beiden ersten Versuchsreihen des zweiten Teiles mitzuteilen.

Da für die Wellenlänge 254 $\mu\mu$ die lichtelektrische Elektronenemission der ammoniakbeladenen Folie auch im Gebiete des Sättigungsstromes etwas größer war als die der ammoniakfreien, vorher schwach geglühten Folie (vgl. Tab. 8 und 9), so wurde ihr Verhalten bei dieser Wellenlänge einer besonderen Untersuchung unterzogen. Das Ergebnis enthalten die Tab. 10 und 11.

Die Beladung der Folie mit Ammoniak geschah in derselben Weise wie früher, also unmittelbar nach der Messung des lichtelektrischen Effektes der ammoniakfreien Folie ist Ammoniak bis zu Atmosphärendruck in die Zelle eingelassen worden, der nach 5 Minuten wieder abgepumpt wurde. Während der Messung blieb die Zelle dauernd an die arbeitenden Pumpen angeschlossen.

Tabelle 10

Netzpot. in Volt	Druck in mm Hg	Brückenstand	Bemerkungen
40	10^{-3}	74	Folie schwach geglüht, luftbeladen
40	10^{-3}	194	„ NH_3 beladen
20	10^{-3}	138	„ NH_3 „
10	10^{-3}	125	„ NH_3 „
4	10^{-3}	125	„ NH_3 „
2	10^{-3}	125	„ NH_3 „
40	10^{-4}	146	„ NH_3 „ eine Stunde nach dem Beladungsvorgang
40	10^{-4}	74	Folie NH_3 beladen, 16 Stdn. nach dem Beladungsvorgang

Aus den Tab. 10 und 11, namentlich aus der letzteren erkennen wir, wie mit der Zeit bei der ammoniakbeladenen

Tabelle 11

Netzpot. in Volt	Druck in mm Hg	Brückenstand	Bemerkungen
40	10^{-4}	112	Folie schwach geglüht, luftbeladen
40	10^{-2}	307	„ NH_3 beladen
10	10^{-3}	182	„ NH_3 „
40	10^{-2}	281	„ NH_3 „
10	10^{-3}	183	„ NH_3 „
40	10^{-2}	264	„ NH_3 „
40	10^{-3}	229	„ NH_3 „ nach nochmaligem NH_3-Einlaß
10	10^{-3}	182	Folie NH_3 beladen
40	10^{-3}	216	„ NH_3 „
40	10^{-4}	113	„ NH_3 „ 16 Stunden nach dem letzten Gaseinlaß
40	10^{-3}	112	Folie NH_3 beladen

Folie der lichtelektrische Strom zunächst im Gebiete der Stoßionisation und dann auch bei schwachen Feldern mehr und mehr abnimmt, um schließlich den alten Wert der ammoniakfreien Folie zu erreichen. Außerdem wird das Ergebnis des letzten Versuches bestätigt, daß nämlich bei der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ die lichtelektrischen Ströme der ammoniakbeladenen Folie auch bei Sättigung größer sind als die der luftbeladenen. Die Tab. 11 zeigt uns, daß die Quecksilberdampfstrahlpumpe allein imstande ist, die Ammoniakbeladung im Laufe der Zeit von der Folie vollständig herunter zu pumpen.

Um nun die Folie mit fester hängendem Ammoniak zu beladen, ist im folgenden stets ein anderes Verfahren angewendet worden. Zunächst beseitigte man wenigstens die oberflächlich anhaftende Gasschicht durch unterbrochenes Glühen der Folie bei Rotglut im Hochvakuum (10 Sek. Glühdauer mit 50 Sek. Pause zwischen zwei Glühperioden). Sodann leitete man Ammoniak in die Zelle ein bis zu Atmosphärendruck und ließ sie mehrere Tage lang in diesem Zustand stehen. Währenddessen hatte die Folie genügend Zeit, sich mit Ammoniak zu beladen. In Tab. 12 sind die Ergebnisse der ersten Meßreihe zusammengestellt worden, die so ausgeführt worden ist.

Die Spalten I—V haben hierbei folgende Bedeutung:

Spalte I: Die luftbeladene Folie ist im Hochvakuum

Tabelle 12

Wellenlänge in $\mu\mu$	I luftbeladen $p = 10^{-4}$ mm Hg	II NH_3 belad. $p = 0{,}1$ mm Hg	III NH_3 belad. $p = 0{,}05$ mm Hg	IV NH_3 belad. $p = 0{,}05$ mm Hg	V NH_3 belad. $p = 10^{-4}$ mm Hg
217	66	30	40	24	48
221	100	50	63	40	80
226	142	77	91	60	120
230	166	89	110	78	150
238	206	121	150	114	212
254	325	270	340	490	523
265	14	50	50	54	62
270	10	43	43	44	47
275	0	6	6	7	9

einmal kurze Zeit bis zur Rotglut erhitzt und dann im Hochvakuum durchgemessen worden.

Spalte II: Nachdem die Folie oberflächlich entgast worden ist, wurde die Zelle mit Ammoniak von Atmosphärendruck gefüllt. Nach 5 Tagen pumpte ich die Zelle mit der Hg-Dampfstrahlpumpe bis auf 0,1 mm Hg aus und maß dann die ammoniakbeladene Folie bei diesem Drucke durch. Während der Meßreihe sank der Druck langsam, da die Pumpen dauernd arbeiteten.

Spalte III: Hier gilt dasselbe, was unter II gesagt worden ist, nur lag der Meßdruck etwas niedriger, etwa bei 0,05 mm Hg. III ist unmittelbar im Anschluß an II gemessen worden.

Spalte IV: Nach Beendigung der Messung III wurde wieder Ammoniak bis zu Atmosphärendruck in die Zelle eingelassen. Sie blieb so 2 Tage lang stehen. Danach wurde der Ammoniak wieder abgepumpt bis zu einem Drucke von etwa 0,05 mm Hg, bei dem gemessen wurde.

Spalte V: Am folgenden Tage ist noch einmal im Hochvakuum gemessen worden. Die Pumpen waren ununterhrochen im Betrieb.

Um ein klares Bild dieser Versuchsreihe zu erhalten, sind die Werte des lichtelektrischen Effektes für die ammoniakbeladene Folie ins Verhältnis gesetzt worden zu den entsprechenden Werten für die ammoniakfreie schwach geglühte Folie (Tab. 13).

Tabelle 13

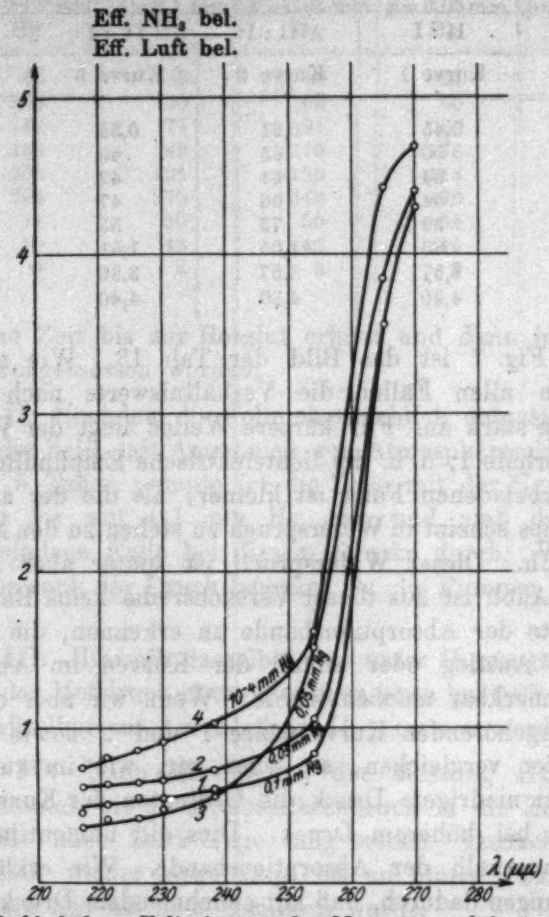
Wellenlänge in $\mu\mu$	Verhältnis entsprechender Werte der Spalten von Tabelle 12 zueinander			
	II : I	III : I	IV : I	V : I
	Kurve 1	Kurve 2	Kurve 3	Kurve 4
217	0,45	0,61	0,36	0,73
221	50	63	40	80
226	54	64	42	85
230	54	66	47	90
238	59	73	55	1,03
254	83	1,05	1,51	1,61
265	3,57	3,57	3,86	4,43
270	4,30	4,30	4,40	70

Die Fig. 7 ist das Bild der Tab. 13. Wie man sieht, steigen in allen Fällen die Verhältniswerte nach längeren Wellen zu stark an. Für kürzere Wellen liegt der Verhältniswert unterhalb 1, d. h. die lichtelektrische Empfindlichkeit der ammoniakbeladenen Folie ist kleiner, als die der ammoniakfreien. Dies scheint in Widerspruch zu stehen zu den Messungen von Paech. Dieser Widerspruch ist später aber aufgeklärt worden. Auch ist aus dieser Versuchsreihe keine Besonderheit im Gebiete der Absorptionsbande zu erkennen, die sich etwa in einem Anstieg oder Abfall der Kurven im Absorptionsgebiet bemerkbar machen würde. Wenn wir aber die beiden zusammengehörenden Kurvenpaare 1 und 2 sowie 3 und 4 miteinander vergleichen, so sehen wir, wie im kurzwelligen Gebiet bei niedrigem Druck die Ordinaten der Kurven größer sind, als bei höherem Druck. Dies gilt namentlich für das Gebiet innerhalb der Absorptionsbande. Wir erklären diese Erscheinungen dadurch, daß mit abnehmendem Druck die stark ultraviolettes Licht absorbierende dünne Ammoniakschicht von der Folie allmählich abgepumpt wird, so daß das Licht schließlich ungeschwächt zur Folie gelangen kann. Es hat also den Anschein, als wirkte die Ammoniakbeladung im Gebiete der Absorptionsbande abschwächend auf den lichtelektrischen Effekt des Platins.

Diese Versuchsreihe ist mit einer kleinen Änderung noch einmal wiederholt und ihre Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengestellt worden.

Die Spalten I—VII haben folgende Bedeutung:

Spalte I: Die Folie ist im Hochvakuum einmal 10 Sek. lang auf Rotglut erhitzt worden, blieb darauf 24 Stunden lang



Die luftbeladene Folie ist vor der Messung geglüht worden

Fig. 7

in trockener Luft von Atmosphärendruck stehen und wurde dann im Hochvakuum durchgemessen, ohne noch einmal geglüht zu werden.

Spalte II: Werte des lichtelektrischen Stromes nach oftmaligem starken Glühen der Folie im Hochvakuum.

Spalte III: Nach oberflächlicher Entgasung der Folie im Hochvakuum wurde Ammoniak bis zu Atmosphärendruck in

Tabelle 14

Wellenlänge in $\mu\mu$	I luftbeladen $p = 10^{-4}$ mm	II luftbeladen $p = 10^{-4}$ mm stark geglüht	III NH_3 beladen $p = 10^{-3}$ mm	IV NH_3 beladen $p = 10^{-3}$ mm	V NH_3 beladen $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mm	VI NH_3 beladen $p = 10^{-4}$ mm	VII NH_3 beladen $p = 10^{-4}$ mm
217	10	30	43	41	29	49	31
221	16	45	74	74	48	86	67
226	27	64	113	119	73	139	93
230	32	78	153	159	98	187	124
238	41	105	262	262	168	323	217
248	34	80	288	288	200	352	228
254	120	223	1058	1078	812	1214	926
265	12	18	242	240	144	280	179
270	7	10	224	214	136	244	167
275	0	0	57	55	34	62	39
302	0	0	11	10	6	13	7
313	0	0	5	5	0	4	2

die Zelle eingelassen, der nach 4 Tagen wieder abgepumpt wurde. Der Meßdruck betrug etwa 10^{-2} mm Hg, am Netz lagen 10 Volt.

Spalte IV: Hier gilt dasselbe, was unter III gesagt wurde, nur daß am Netz 20 Volt lagen. Da sich hierbei dieselben Werte wie unter III ergaben, so geht daraus hervor, daß die Messungen beide Male ohne merkbare Stoßionisation ausgeführt worden sind.

Spalte V: Nachdem die Zelle einen Tag lang unter Vakuum stand (sie war während dieser Zeit von den Pumpen abgeschaltet worden), wurde bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gemessen.

Spalte VI: Messung im Hochvakuum.

Spalte VII: Messung im Hochvakuum, nachdem die Pumpen 2 Tage lang gearbeitet haben.

Bilden wir auch hier wieder das Verhältnis entsprechender Werte der lichtelektrischen Ströme der ammoniakbeladenen zur ammoniakfreien Folie, so ergeben sich die Tab. 15 und 16, die in den Figg. 8 und 9 graphisch wiedergegeben worden sind.

Hierzu ist zu bemerken, daß diesmal die Verhältniswerte der lichtelektrischen Ströme der ammoniakbeladenen zur ammoniakfreien Folie wesentlich höher liegen als beim letzten Versuch (vgl. Tab. 12 und 13), weil damals die lichtelektrischen

Tabelle 15

Wellenlänge in $\mu\mu$	Verhältnis entsprechender Werte der Spalten von Tabelle 14 zueinander			
	III : I	V : I	VI : I	VII : I
	Kurve 1	Kurve 2	Kurve 3	Kurve 4
217	4,30	2,90	4,90	3,10
221	4,63	3,00	5,38	4,19
226	4,19	2,70	5,15	3,44
230	4,78	3,06	5,84	3,88
238	6,39	4,10	7,88	5,29
248	8,47	5,90	10,35	6,71
254	8,82	6,77	10,12	7,72
265	20,17	12,00	23,33	14,92
270	32,00	19,43	34,86	23,86

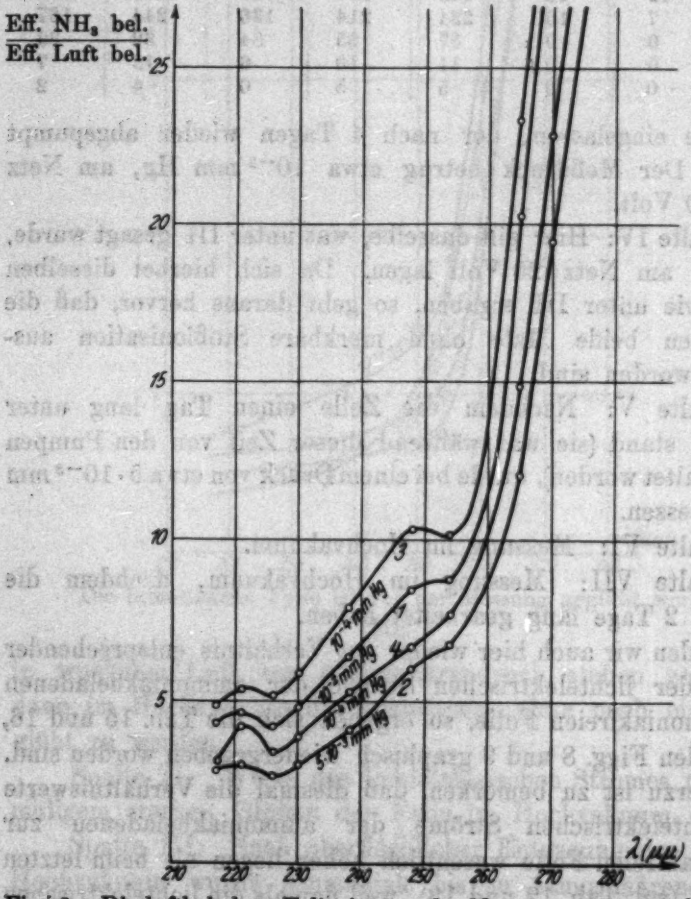


Fig. 8. Die luftbeladene Folie ist vor der Messung nicht geglüht worden

Tabelle 16

Wellenlänge in $\mu\mu$	Verhältnis entsprechender Werte der Spalten von Tabelle 14 zueinander			
	III : II	V : II	VI : II	VII : II
	Kurve 5	Kurve 6	Kurve 7	Kurve 8
217	1,48	1,00	1,63	1,00
221	1,64	1,07	1,91	1,49
226	1,77	1,14	2,17	1,45
230	1,96	1,26	2,40	1,59
238	2,50	1,60	3,08	2,08
248	3,69	2,50	4,51	2,92
254	4,74	3,64	5,44	4,15
265	13,44	8,00	15,56	10,00
270	22,40	13,60	24,40	16,70

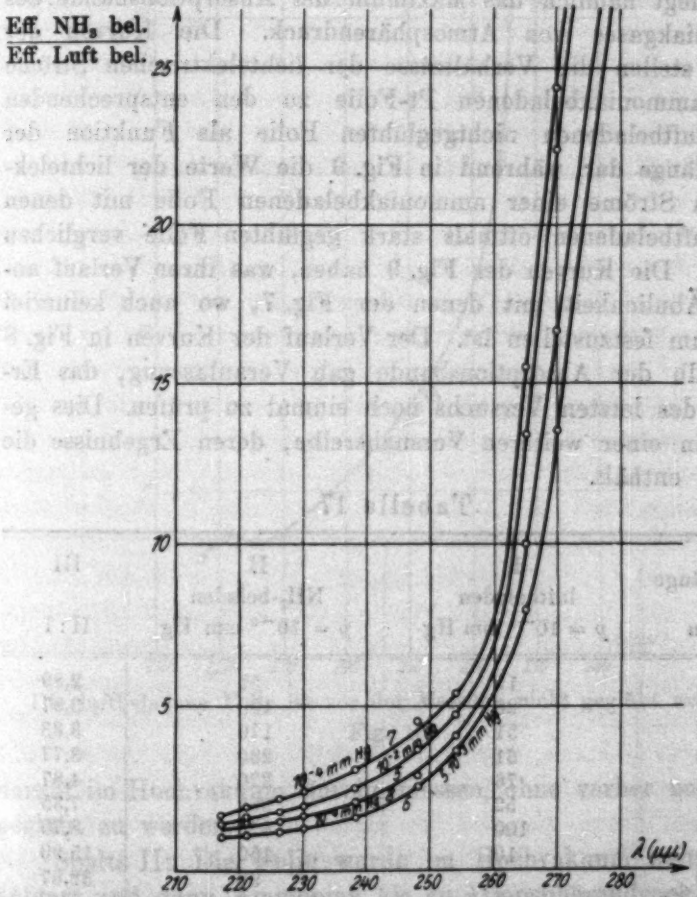


Fig. 9. Die luftbeladene Folie ist vor der Messung geglüht worden

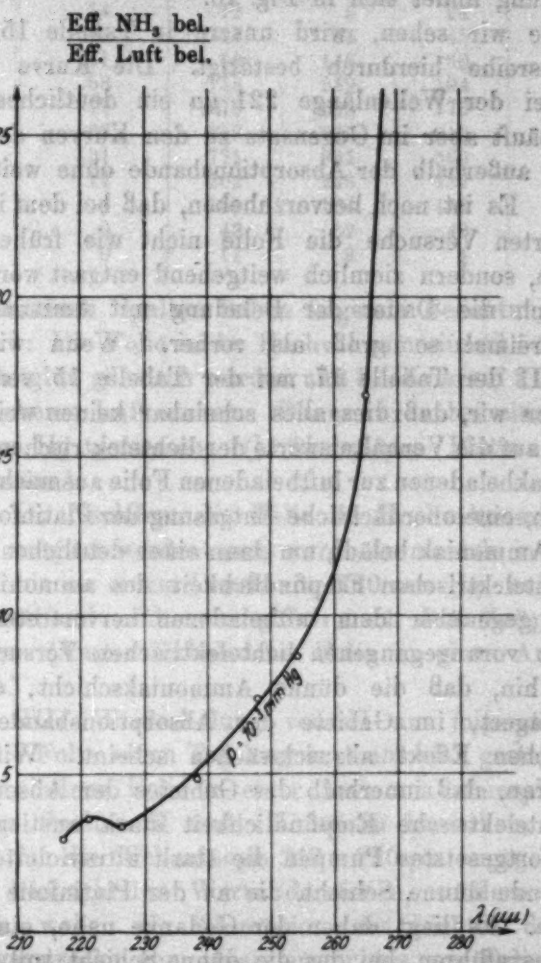
Ströme der ammoniakbeladenen Folie mit denen der luftbeladenen einmal schwach geglühten Folie verglichen worden sind. Vergleichen wir die beiden zusammengehörenden Kurvenpaare 2 und 3 der Fig. 8 sowie 6 und 7 der Fig. 9 miteinander, so erkennt man genau wie beim letzten Versuch, daß bei niedrigem Druck die Ordinaten der Kurvenpunkte größer sind, als bei höherem Druck in der Zelle und zwar vor allem im kurzwelligen Gebiet innerhalb der Absorptionsbande. Eine Besonderheit gegenüber der letzten Versuchsreihe verdient hervorgehoben zu werden. Die Kurven der Fig. 8 wiesen bei der Wellenlänge 221 $\mu\mu$ deutliche Maxima auf, die bei den Kurven der Fig. 9 fehlen. Bei dieser Wellenlänge liegt nämlich das Maximum der Absorptionsbande des Ammoniakgases von Atmosphärendruck. Die Kurven der Fig. 8 stellen die Verhältnisse der lichtelektrischen Ströme einer ammoniakbeladenen Pt-Folie zu den entsprechenden einer luftbeladenen nichtgeglühten Folie als Funktion der Wellenlänge dar, während in Fig. 9 die Werte der lichtelektrischen Ströme einer ammoniakbeladenen Folie mit denen einer luftbeladenen oftmals stark geglühten Folie verglichen werden. Die Kurven der Fig. 9 haben, was ihren Verlauf anlangt, Ähnlichkeit mit denen der Fig. 7, wo auch keinerlei Maximum festzustellen ist. Der Verlauf der Kurven in Fig. 8 innerhalb der Absorptionsbande gab Veranlassung, das Ergebnis des letzten Versuchs noch einmal zu prüfen. Dies geschah in einer weiteren Versuchsreihe, deren Ergebnisse die Tab. 17 enthält.

Tabelle 17

Wellenlänge in $\mu\mu$	I luftbeladen $p = 10^{-4}$ mm Hg	II NH_3-beladen $p = 10^{-3}$ mm Hg	III II : I
217	19	55	2,89
221	28	100	3,57
226	51	170	3,33
230	61	230	3,77
238	76	370	4,87
248	52	382	7,35
254	100	870	8,70
265	10	150	15,90
270	3	98	32,67
280	0	17	—

Die Bedeutung der Spalten I bis III ist folgende:

Spalte I: Die Folie ist im Hochvakuum einmal kurz auf Rotglut erhitzt worden, blieb dann 24 Stunden lang in trockener Luft von Atmosphärendruck stehen und wurde



Die luftbeladene Folie ist vor der Messung nicht geglüht worden

Fig. 10

darauf im Hochvakuum durchgemessen, ohne vorher nochmals geglüht zu werden.

Spalte II: Die Folie wurde im Hochvakuum weitgehend entgast und dann Ammoniak bis zu Atmosphärendruck in die

Zelle eingelassen. Nach 13 Tagen wurde die Zelle wieder ausgepumpt und bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg gemessen.

Spalte III: Diese Spalte enthält das Verhältnis entsprechender Werte der Spalten II und I. Ihre graphische Darstellung findet sich in Fig. 10.

Wie wir sehen, wird unsere in Tabelle 15 angeführte Versuchsreihe hierdurch bestätigt. Die Kurve der Fig. 10 zeigt bei der Wellenlänge 221 $\mu\mu$ ein deutliches Maximum. Sie verläuft aber im Gegensatz zu den Kurven der Fig. 8 im Gebiete außerhalb der Absorptionsbande ohne weitere Wendepunkte. Es ist noch hervorzuheben, daß bei dem in Tabelle 17 angeführten Versuche die Folie nicht wie früher nur oberflächlich, sondern ziemlich weitgehend entgast worden ist, und daß auch die Dauer der Beladung mit Ammoniak diesmal rund dreimal so groß als vorher. Wenn wir aber die Spalte III der Tabelle 17 mit der Tabelle 15 vergleichen, so bemerken wir, daß dies alles scheinbar keinen weitergehenden Einfluß auf die Verhältniswerte der lichtelektrischen Ströme der ammoniakbeladenen zur luftbeladenen Folie ausmacht. Es genügt demnach, eine oberflächliche Entgasung der Platinfolie, ehe man sie mit Ammoniak belädt, um dann einen deutlichen Unterschied der lichtelektrischen Empfindlichkeit des ammoniakbeladenen Platins gegenüber dem luftbeladenen hervortreten zu lassen.

Die vorangegangenen lichtelektrischen Versuche deuteten darauf hin, daß die dünne Ammoniakschicht, die auf der Folie lagert, im Gebiete der Absorptionsbande den lichtelektrischen Effekt abzuschwächen scheint. Wir erkannten dies daran, daß innerhalb des Gebietes der Absorptionsbande die lichtelektrische Empfindlichkeit stark anstieg, wenn wir durch fortgesetztes Pumpen die stark ultraviolettes Licht absorbierende dünne Schicht, die an der Platinfolie haftete, beseitigten. Es liegt daher der Gedanke nahe, eine Versuchsreihe auszuführen, bei der die dünne Schicht voll wirksam ist. Das kann nur dadurch geschehen, daß man alle Messungen nicht im Vakuum, sondern bei Atmosphärendruck ausführt. Das Ergebnis eines solchen Versuches enthält die Tabelle 18. Am Netz lagen während der Messungen 80 Volt. Es konnte ein so starkes Feld gewählt werden, weil beim Arbeiten bei Atmosphärendruck Stoßionisation nicht zu befürchten war.

Tabelle 18

Wellenlänge in $\mu\mu$	I luftbeladen in Luft	II NH_3-bel. in NH_3	III NH_3-bel. in NH_3	IV NH_3-bel. in Luft	V luftbeladen in Luft
217	14	12	5	24	4
221	28	24	24	45	11
226	41	89	148	80	17
230	53	156	249	104	25
238	77	278	388	176	33
248	63	279	386	218	36
254	131	771	931	560	67
265	12	202	243	182	6
270	4	151	194	153	3
275	0	42	52	40	0
302	0	11	8	4	0

Die einzelnen Spalten haben folgende Bedeutung:

Spalte I: Die Folie ist im Hochvakuum einmal 5 Sekunden lang auf Rotglut gehalten worden und blieb darauf 24 Stunden lang in trockener Luft stehen. Dann wurde bei einem Druck von 760 mm Hg gemessen. (Luftbeladenes Platin in einer Luftatmosphäre.)

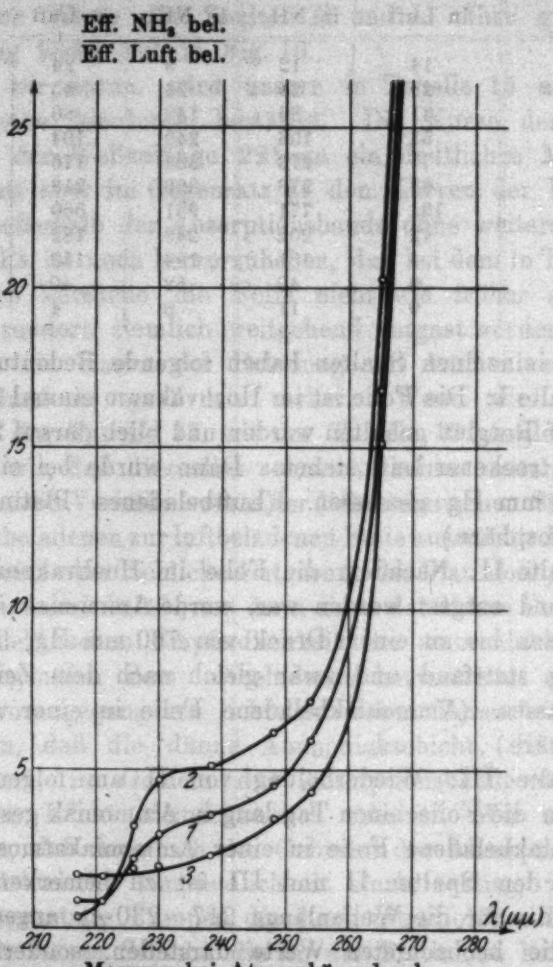
Spalte II: Nachdem die Folie im Hochvakuum ziemlich weitgehend entgast worden war, wurde Ammoniak in die Zelle eingelassen bis zu einem Druck von 760 mm Hg, bei dem die Messung stattfand und zwar gleich nach dem Zeitpunkt des Gaseinlasses. (Ammoniakbeladene Folie in einer Ammoniakatmosphäre.)

Spalte III: Wiederholung von II am folgenden Tage, nachdem die Folie einen Tag lang in Ammoniak gestanden hat. (Ammoniakbeladene Folie in einer Ammoniakatmosphäre.)

Zu den Spalten II und III ist zu bemerken, daß die Werte, die für die Wellenlänge 217—230 $\mu\mu$ angegeben sind, nicht die beobachteten Werte darstellen, sondern die umgerechneten, wobei die Absorption des Lichtes durch die Ammoniakgasstrecke vom Quarzfenster bis zur Folie und die Absorption des Lichtes durch die dünne Schicht, die am Quarzfenster haftet, berücksichtigt worden ist.

Spalte IV: Die Zelle wurde wieder ausgepumpt bis zu einem Drucke von etwa 10^{-3} mm Hg und darauf Luft eingelassen bis zu Atmosphärendruck, bei dem die Messung stattfand. (Ammoniakbeladene Folie in einer Luftatmosphäre.)

Spalte V: Die Folie ist im Hochvakuum zweimal je 15 Sekunden lang auf helle Rotglut gebracht worden, so daß dadurch die Ammoniakbeladung beseitigt wurde. Daraufhin



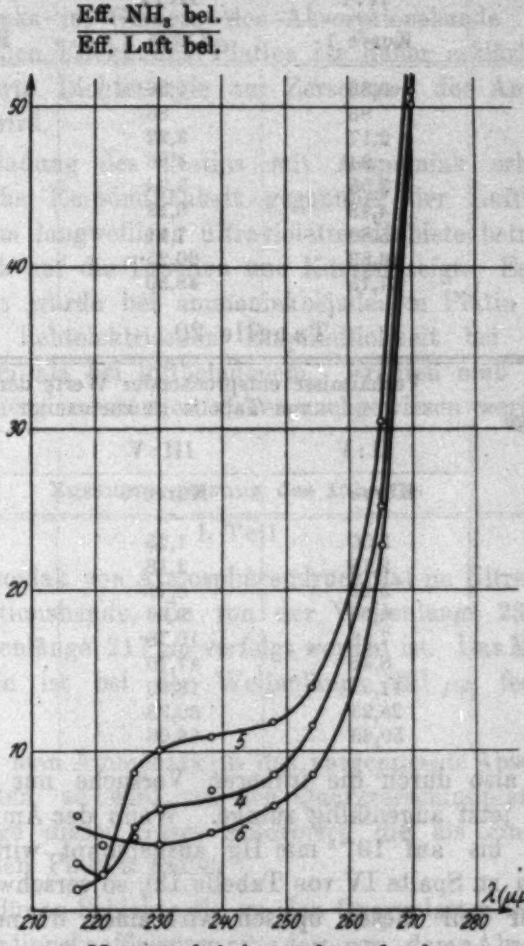
Messung bei Atmosphärendruck.

Fig. 11

wurde die Zelle wieder mit trockener Luft von Atmosphärendruck gefüllt, bei dem Tags darauf die Messung stattfand. (Luftbeladene Folie in einer Luftatmosphäre.)

Die Tabellen 19 und 20 enthalten wieder die Werte der Verhältnisse der lichtelektrischen Ströme der ammoniakbeladenen zur luftbeladenen Folie.

Wenn wir uns die Figg. 11 und 12, die graphischen Darstellungen der Tabellen 19 und 20 betrachten, so erkennen wir diesmal unmittelbar im Gebiete der Absorptionsbande —



Messung bei Atmosphärendruck.

Fig. 12

namentlich an den Kurven 2 und 5 — an dem starken Abfall von der Wellenlänge 230 $\mu\mu$ an nach kurzen Wellen zu die abschwächende Wirkung der stark ultraviolettes Licht absorbierenden dünnen Schicht, die auf der Oberfläche der Platinfolie lagert.

Tabelle 19

Wellenlänge in $\mu\mu$	Verhältnisse entsprechender Werte der Spalten von Tabelle 18 zueinander		
	II : I	III : I	IV : I
	Kurve 1	Kurve 2	Kurve 3
217	0,86	0,36	1,71
221	86	86	61
226	2,17	3,22	95
230	94	4,66	96
238	3,55	5,04	2,29
248	4,43	6,13	3,46
254	5,89	7,11	4,27
265	16,83	20,25	15,17
270	37,75	48,50	38,25

Tabelle 20

Wellenlänge in $\mu\mu$	Verhältnisse entsprechender Werte der Spalten von Tabelle 18 zueinander		
	II : V	III : V	IV : V
	Kurve 4	Kurve 5	Kurve 6
217	3,00	1,25	6,00
221	2,18	2,18	4,09
226	5,23	8,71	4,71
230	6,24	9,96	15
238	7,58	10,78	4,89
248	8,45	11,70	6,61
254	11,51	13,90	8,36
265	25,25	30,38	22,75
270	50,33	63,66	51,00

Was also durch die früheren Versuche nur angedeutet wird, tritt jetzt augenfällig zutage. Wenn der Ammoniak aus der Zelle bis auf 10^{-3} mm Hg ausgepumpt wird (vgl. Bemerkungen zu Spalte IV von Tabelle 18), so verschwindet dabei ein großer Teil dieser optisch wirksamen dünnen Schicht. Daher verlaufen auch die beiden Kurven 3 und 6 in den Fig. 11 und 12 anders, als die übrigen vier Kurven 1, 2, 4 und 5. Von einem plötzlichen Abfall von der Wellenlänge 230 $\mu\mu$ an abwärts ist bei den beiden erstgenannten Kurven nichts zu merken.

Im Jahre 1914 ist von Coehn und Prigent[1]) gezeigt

1) A. Coehn und G. Prigent, Zeitschr. f. Elektrochemie Heft 9, S. 275—278. 1914.

worden, daß „Ammoniak durch ultraviolettes Licht bis unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit zerlegt wird", d. h. soweit, daß man mit Hilfe von Neßlers Reagens Ammoniak nicht mehr nachweisen konnte. Die abschwächende Wirkung des Ammoniaks im Gebiete der Absorptionsbande auf den lichtelektrischen Effekt des Platins ist daher erklärlich, weil die absorbierte Lichtenergie zur Zersetzung des Ammoniaks verbraucht wird.

Die Beladung des Platins mit Ammoniak erhöht die lichtelektrische Empfindlichkeit gegenüber der Luftbeladung namentlich im langwelligen ultravioletten Gebiete beträchtlich, wie ein Blick auf die Tabellen und Kurven zeigt. Es hat den Anschein, als würde bei ammoniakbeladenem Platin die rote Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei längeren Wellen liegen als bei luftbeladenem. Freilich muß dies erst durch Erstenergiemessungen sicher nachgewiesen werden.

Zusammenfassung des Inhaltes

I. Teil

1. Ammoniak von Atmosphärendruck hat im Ultravioletten eine Absorptionsbande, die von der Wellenlänge 230 $\mu\mu$ an bis zur Wellenlänge 217 $\mu\mu$ verfolgt worden ist. Das Maximum dieser Bande ist bei der Wellenlänge 221 $\mu\mu$ festgestellt worden.

2. Läßt man Ammoniak in das ausgepumpte Absorptionsgefäß eintreten, so wird von den Quarzverschlußplatten eine gewisse Menge dieses Gases adsorbiert, die als eine dünne Schicht an den Platten haftet.

3. Die dünne Schicht, die an den Quarzplatten haftet, hat einen Absorptionskoeffizienten β, der von dem Absorptionskoeffizienten α des Ammoniakgases verschieden ist. Das Produkt $\beta \cdot d$, wobei d die Dicke der adsorbierten Schicht bedeutet, ist bestimmt worden.

4. Der funktionale Zusammenhang zwischen α und der Wellenlänge ist ein anderer als der zwischen $\beta \cdot d$ und der Wellenlänge. Das Maximum von $\beta \cdot d$ liegt bei einer Wellenlänge, die kürzer ist als 221 $\mu\mu$.

II. Teil

1. Um eine Platinfolie mit Ammoniak zu beladen, genügt es, wenn man sie oberflächlich entgast und dann einige Tage lang in einer Ammoniakatmosphäre stehen läßt.

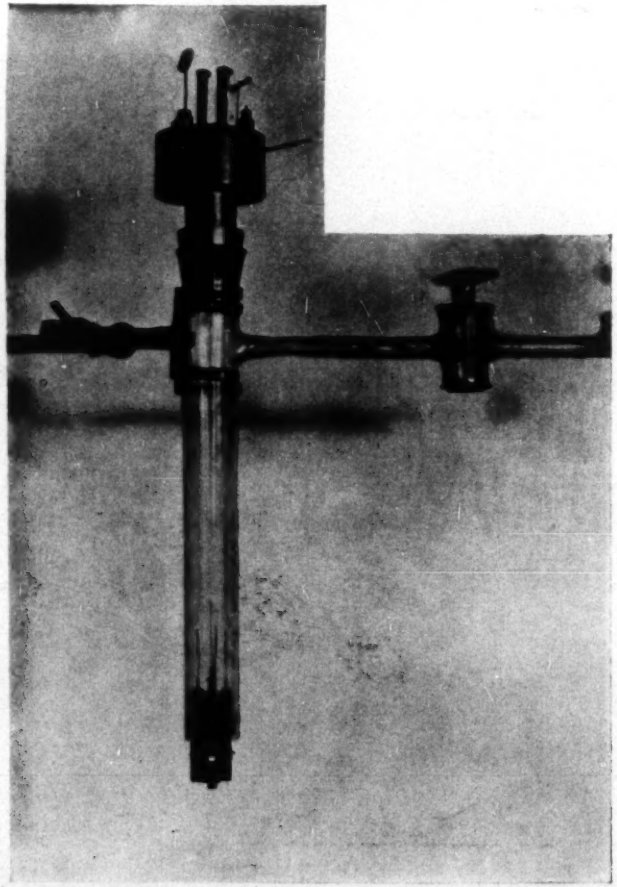
2. Die Ammoniakbeladung erhöht die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins im Vergleich zur Luftbeladung beträchtlich, besonders im langwelligen, ultravioletten Gebiet. Die Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit ist dort so stark, daß es den Anschein hat, als würde die rote Grenze infolge der Ammoniakbeladung nach längeren Wellen zu verschoben.

3. Im Gebiete der Absorptionsbande des Ammoniaks macht sich eine Herabsetzung der Anzahl der ausgelösten lichtelektrischen Elektronen bemerkbar, die dann deutlich zutage tritt, wenn die dünne Schicht, die auf der Folie lagert, voll ausgebildet ist, d. h. wenn man die lichtelektrischen Messungen bei Atmosphärendruck ausführt. Dies kommt dadurch zustande, daß das Licht, welches von der dünnen Ammoniakschicht absorbiert wird, zur Zersetzung des Ammoniaks verbraucht wird und infolge der Absorption mit verminderter Intensität auf die Folie gelangt.

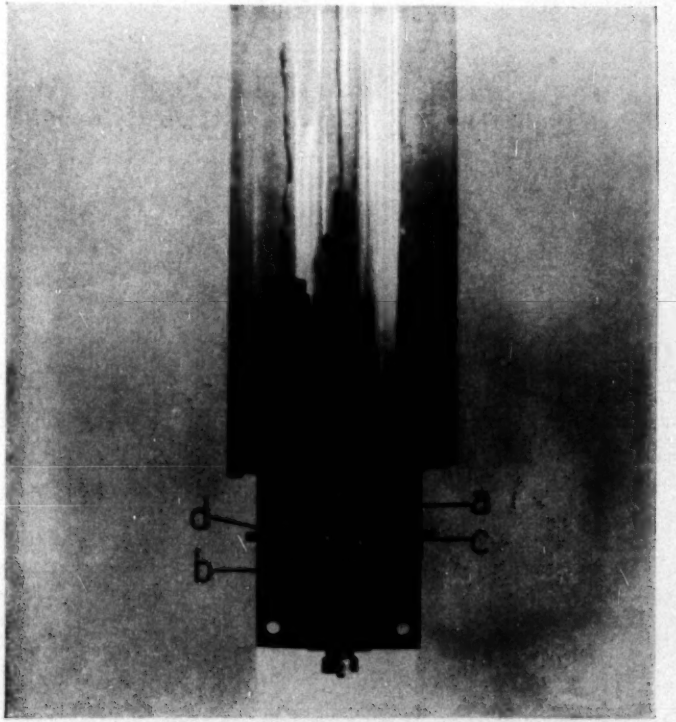
Zum Schluß sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. H. Dember, für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dresden, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule, 1926.

(Eingegangen 18. Februar 1927)



Messingkopf mit 4 isolierten Durchführungen
Bild 1



a u. *b* Hauptelektroden. *c* u. *d* Hallelektroden
Bild 2

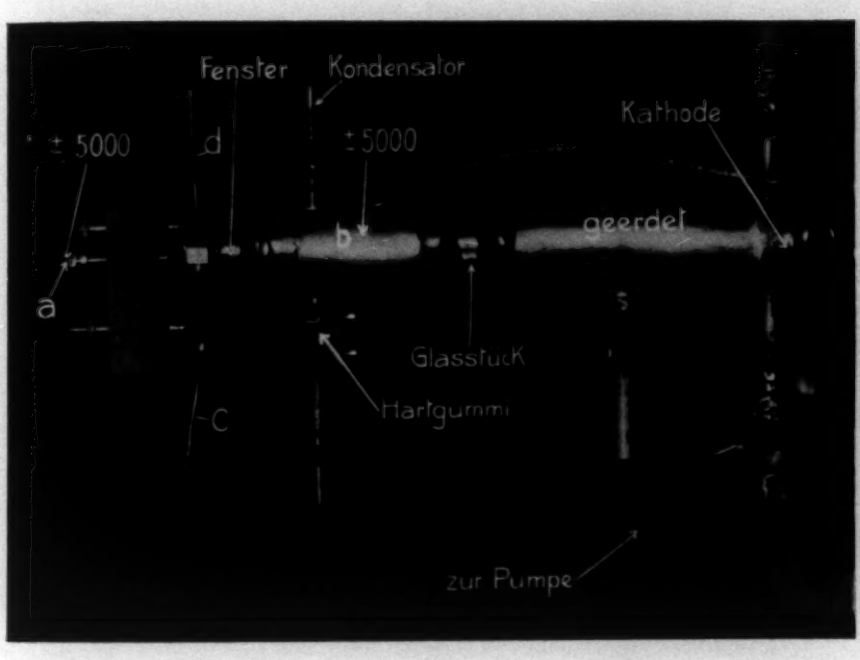

Fenster
Kondensator
Kathode
± 5000
d
± 5000
geerdet
b
a
Glasstuck
Hartgummi
C
zur Pumpe

Bild 3

Inhalt

Seite

1. W. Hasse. Über die Natur der Phosphoreszenzlinien . . . 873
2. Ernst Brüche. Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Edelgasfadenelektronen gegenüber langsamen Elektronen. (Fortsetzung und Schluß) 912
3. Hans Geldschlägel. Der Durchgang des Lichtes durch planparallele, isotrope, durchsichtige Platten 947
4. Helmut Meyer. Verfeinerung der Rayleighschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen 963
5. Helmut Mosen. Der Absolutwert der Oberflächenspannung des ruhenden Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur 993
6. W. Bauer. Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser 1014

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolbergerstraße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für die verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturabzuges an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen.) Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1927 № 7

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Über die Natur der Phosphorionisation. I;* von *W. Busse*

Die langsame Oxydation des elementaren weißen Phosphors hat bekanntlich wegen der damit verbundenen Leuchterscheinungen frühzeitig Interesse erweckt. Berthollet[1]) hat zuerst den Nachweis erbracht, daß das Leuchten des Phosphors mit einer langsamen Verbrennung verknüpft ist und dies bestätigte sich vollauf, da in vollständig sauerstofffreien Gasen keine Reaktion und auch kein Leuchten vorhanden ist. Letzteres ist eine reine Chemilumineszenz und sein Spektrum ist heute als identisch mit jenem des Phosphorpentoxyds nachgewiesen.

Die Oxydation des Phosphors zeigt eine Eigentümlichkeit, deren Deutung außerordentliche Schwierigkeiten zu bieten scheint. Steigert man nämlich den Druck des Sauerstoffs, so findet in der Nähe von 1 Atm. Druck ein völliges Verlöschen des Phosphors statt und die Oxydation kommt zum Stillstand.[2]) Sie folgt also bei höheren Partialdrucken des Sauerstoffs nicht mehr dem Massenwirkungsgesetz nach Guldberg-Waage. Die naheliegende Vermutung, daß die Ausbildung hemmender Schichten auf der Oberfläche des Phosphors die weitere Oxydation behindere, kommt, wie wir weiter unten ausführen, nicht in Betracht. Eine durchsichtige Erklärung für dieses abweichende Verhalten, das man allerdings auch bei einigen anderen chemischen Prozessen in ähnlicher Weise beobachtet hat (eine Mischung von Phosphorwasserstoff und Sauerstoff z. B. wird bei einem Sauerstoffdruck von 0,1 At. selbstentzündlich[3]), konnte bis heute nicht gegeben werden.

Die betrachtete Oxydation zeichnet sich ferner durch Ozonbildung im umgebenden Gase aus, wie Schönbein zuerst

1) L. Berthollet, Journal de l'école polyt. 3. S. 274. 1797.
2) Fourcroy, Mémoires de l'académie des sciences 1788.
3) Vgl. auch Th. Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. 16. S. 315. 1895.

nachwies.[1]) Nach van't Hoff[2]) ist es wahrscheinlich, daß ein Atom Phosphor ein halbes Atom Sauerstoff aktiviert, welches seinerseits Ozon bildet, dies steht auch im Einklang mit dem Resultat Ewans[3]), daß die Geschwindigkeit der Oxydation proportional der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck ist, was einer Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome entspricht ($O_2 \rightleftarrows 2O$).[4]) Die Ozonbildung erfolgt daher schematisch nach der Formel: $P_2 + 2O_2 = P_2O_3 + O$, $O + O_2 = O_3$, wobei zu beachten ist, daß die Dampfdichte des Phosphors der Molekularformel P_4 entspricht. Die Oxydation zu Phosphorpentoxyd durchläuft die Zwischenstufe über das Trioxyd P_4O_6; geht man vom Phosphortrioxyd aus, so erfolgt die Oxydation ohne Ozonbildung, wie Thorpe und Tutton fanden.[5]) Demgegenüber glaubt W. E. Downey[6]) experimentell nachgewiesen zu haben, daß die Ozonbildung auf Wirkung des kurzwelligen Lichts der Lumineszenz zurückzuführen sei. Seine diesbezüglichen Versuche scheinen aber wenig überzeugend; die erhaltenen Ozonkonzentrationen bei Durchstrahlung einer Flußspatplatte sind, wenn vorhanden, scheinbar gering. Da zu mindest ein Fehlschluß vorliegt in bezug auf die lichtelektrische Wirksamkeit der Lumineszenz, welche Downey ebenfalls nachzuweisen glaubt (näheres weiter unten), so erscheint auch der obige Effekt bezüglich der Ozonbildung fragwürdig. Bis auf weiteres kann man die Ozonbildung auf rein chemischem Wege als gesichert betrachten. Das gebildete Ozon fördert vielmehr die weitere Oxydation zu Phosphorpentoxyd und somit auch das Leuchten.

Schließlich bildet die Leitfähigkeit im umgebenden Gase eine Besonderheit der langsamen Phosphoroxydation. Bei keinem unter ähnlichen Oxydationserscheinungen verlaufenden chemischen Prozesse, selbst bei dem sich ganz analog ver-

1) H. Schönbein, Pogg. Ann. **65**. S. 69. 1845.

2) J. H. van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. S. 411. 1895.

3) Th. Ewan, a. a. O.

4) Bei Zerfall des Sauerstoffs in Atome gilt: $C(O_2) = C(O)^2$; $C(O_2)$-Konzentration von O_2, $C(O)$-Konzentration der O-Atome Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Sauerstoffatome.

5) T. E. Thorpe und A. E. Tutton, Journ. chem. Soc. **57**. S. 545. 1890; **59**. S. 1019. 1891.

6) W. E. Downey, Journ. chem. Soc. **125**. S. 347. 1923.

haltenden Bromacetyliden, HCBr : C, tritt eine meßbare Ionenmenge auf[1]), ausgenommen das Chininsulfat, das mit dem Verhalten des Phosphors in bezug auf die Rolle des Wasserdampfes hinsichtlich der Ionenbildung auffallend übereinstimmt.[2])

Ihr Vorhandensein in der Nähe oxydierenden Phosphors wurde von Matteuci mitgeteilt.[3]) Elster und Geitel[4]) stellten zunächst fest, daß es sich nicht um eine unipolare Leitfähigkeit handle, sondern daß positive und negative Ladung übertragen werde. Ihre Versuche machten wahrscheinlich, daß Eigenleitfähigkeit des Gases vorliege. Diese Frage wurde von G. C. Schmidt verneint[5]), welcher aus seinen experimentellen Ergebnissen schließen zu müssen glaubte, daß die Leitung durch die Nebel der sichtbaren Phosphorsäuren zustande komme, welche durch Influenz angezogen, eine ständige Ladungsübertragung bewirkten. Im Gegensatz dazu vertrat Harms die Ansicht[6]), daß zur Deutung der experimentellen Befunde das Vorhandensein von ursprünglich leitenden Teilchen im Gase erforderlich sei. Auch Elster und Geitel erklärten[7]), daß der sichtbare Oxydnebel unbeteiligt sei an der Leitung, daß man vielmehr eine ursprüngliche Leitfähigkeit ähnlich der, welche in Flammengasen vorhanden sei, voraussetzen müsse. G. C. Schmidt fand wiederholt, daß der sichtbare Phosphornebel zu einer geladenen Sonde hingezogen wurde, während Elster und Geitel und Harms das Gegenteil konstatierten, trotzdem die betreffenden Versuche unter scheinbar gleichen Bedingungen angestellt waren. Infolgedessen konnten Zweifel

---

1) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39**. S. 1506. 1906.

2) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **18**. S 450. 1905; Phys. Ztschr. **6**. S. 778. 1905.

3) Matteuci, Encyclopädia Britannica **8**. S. 622. 1855.

4) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **39**. S. 324. 1890.

5) G. C. Schmidt, Phys. Ztschr. **3**. S. 475. 1902; **4**. S. 293. 1903; **5** S. 445. 1904; Ann. d. Phys. **10**. S. 704. 1903.

6) F. Harms, Phys. Ztschr. **4**. S. 111. 1902; **4**. S. 436. 1903; **5**. S. 93. 1904; Würzburger Habilitationsschrift 1904. Eine gute Übersicht über die bis 1904 vorliegenden Arbeiten bietet der Bericht von Harms „Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation" im Jahrbuch der Radioaktivität **1**. S. 291. 1904.

7) J. Elster und H. Geitel, Phys. Ztschr. **4**. S. 457. 1903.

über die Rolle der Phosphorsäuren, welche nach G. C. Schmidt ausschließlich der nichtleitenden, auch sichtbaren Phosphoroxydnebel die Ladungsübertragung besorgen sollten, aufkommen. Aus der vorliegenden Untersuchung wird der Grund für das unterschiedliche Verhalten des Phosphornebels verständlich. Der Entstehungsort der Ionen ist entsprechend den jeweiligen Verhältnissen von Temperatur und Feuchtigkeit mehr oder weniger nahe am Phosphor. Die Anlagerung der Ionen an die Säurenebel kann aber erst erfolgen, nachdem jene entstanden sind und genügende Zeit mit dem Nebel in Kontakt geblieben sind. Wird der Nebel erst einige Zeit nach seiner Bildung in ein elektrisches Feld gebracht, so zeigt er sich stets geladen, wie auch geradezu auffiel, daß bei Entstehung des Nebels außerhalb des Feldes stets eine Zweiteilung des Nebelfadens in Richtung der Feldlinien stattfand, weil so genügend Zeit für Bildung und Anlagerung der Ionen vorhanden war, nicht jedoch, wenn der Phosphor sich direkt im Felde befand, weil die Ionen sofort von dem Nebel getrennt wurden. Der Umstand, daß die trockenen Phosphoroxyde nicht leiteten, ist darauf zurückzuführen, daß infolge Mangels an Wasserdampf überhaupt keine Ionen entstanden (näheres weiter unten), woraus wahrscheinlich auch Schmidts Befund, daß bei plötzlichem Verbrennen des Phosphors zwar ein dichter Nebel, aber keine Leitung vorhanden sei, zu erklären ist. Bei Behandlung des Nebels mit Feuchtigkeit trat nämlich sogar sehr kräftige Leitfähigkeit auf. Durch andere Substanzen erzeugte Nebel waren dagegen nicht leitfähig. So bemerkte Barus[1]), der mehr der Ansicht war, daß eine echte Ionenbildung vorliege, daß bei konz. Schwefelsäure die Nebelbildung ebenso kräftig wie bei Phosphor erfolgt und trotzdem die umgebende Luft nicht im geringsten leitet. — Die Auffassung, daß Ionen im Gase vorhanden seien, erschwert der Umstand, daß es in feuchter, ruhender Luft nicht gelang einen Sättigungsstrom zu erzielen.[2]) Es wurde jedoch gleichzeitig von Bloch[3]) und von Harms gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen eine Sättigungskurve erhalten wird. Bloch fand, daß dies in scharf

1) C. Barus, Ann. d. Phys. 11. S. 1142. 1903.
2) G. C. Schmidt, a. a. O.
3) E. Bloch, Compt. rend. 135. S. 1324. 1902; 137. S. 1040. 1903.

getrockneter Luft erreicht wurde; Harms erhielt bei vermindertem Luftdruck Sättigung. Letzteres Resultat ist besonders überzeugend, weil bei unveränderter Größe der Nebel trotz Verringerung des Luftwiderstandes Sättigung eintritt, während im Falle des Ladungstransports durch leitende Säureteilchen erst recht keine Sättigung zu erwarten war. Damit war die Ionenhypothese endgültig außer Zweifel gestellt.[1])

Die weiteren Bemühungen von physikalischer und chemischer Seite richteten sich naturgemäß auf die Ergründung der Existenzbedingungen und der Natur der Ionisation. Zunächst wurden Messungen der Beweglichkeit durch Harms und Bloch ausgeführt. Mit zunehmendem Alter der Ionen nimmt die Beweglichkeit erheblich ab bis etwa 10^{-3} cm/sec[2]), die aber noch weit infolge der Ladungsaufnahme durch die Säurenebel unterschritten wird. Die Masse der Ionen nimmt infolge der Anlagerung an die neutralen Partikel allmählich zu.

Es lag nahe, einen näheren Zusammenhang zwischen der Ozonbildung und der Ionisation zu vermuten. Harms konnte jedoch zeigen, daß keine Beziehung zwischen ihnen besteht. Die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge ist nämlich von derselben Größenordnung wie die gebildete Ozonmenge, aber ungleich größer als die erzeugte Ionenmenge; auf etwa $8 \cdot 10^6$ Sauerstoffmoleküle entfällt nur ein Ion. Daraus war

1) Die rote Modifikation des Phosphors ist bekanntlich chemisch bedeutend träger als die weiße Modifikation. So oxydiert und leuchtet der rote Phosphor in Luft nicht. Schenck, Mihr und Banthien (a. a. O.) glauben geringe Leitfähigkeit in Luft und reinem Sauerstoff nachgewiesen zu haben. Vf. konnte aber keine Ionenbildung bei dem roten Phosphor und auch der hellroten, durch Erhitzen in siedendem PBr_3 erhaltenen Modifikation nachweisen. Im ozonisierten Sauerstoff ionisiert auch der rote Phosphor nach Angaben obiger Autoren bedeutend, noch stärker die hellrote Modifikation. Ozon fördert auch die Oxydation des weißen Phosphors.

Nach E. Scharff (Ztschr. f. phys. Chem. 62. S. 185. 1908) verhält sich erhitztes Phosphortrisulfid (P_4S_3) ähnlich wie Phosphortrioxyd (P_4O_6) in bezug auf das bekannte Leuchten. Es dürfte sich aber um die Rückbildung zu elementarem Phosphor handeln, der seinerseits oxydiert. Ähnlich verhält sich auch die krist. phosphorige Säure, welche erst bei Erhitzen und Entflammung unter Bildung orangeroter Oxyde und Rückbildung von Phosphor ionisiert.

2) Die Beweglichkeiten sind in folgendem bezogen auf „Volt/cm".

auch zu entnehmen, daß die Ionisierung ein von der Oxydation als solcher verhältnismäßig unabhängiger Prozeß sein müsse; auch Elster und Geitel, ebenso Schenck, Mihr und Banthien wiesen darauf hin, daß auf andere Weise erzeugtes Ozon nicht stärker als Luft leitet. Ferner fand Gockel[1]) in Ozon absorbierenden Substanzen die gleiche Abnahme der Ionenmenge wie in indifferenten Flüssigkeiten. Schließlich wiesen Schenck, Mihr und Banthien das Phosphortrioxyd als besonders aktiven Träger des Leuchtens und der Ionisation nach; Ozon dagegen wird in letzterem Fall nicht gebildet, wie oben erläutert.

Gegen die Möglichkeit, daß lichtelektrischer Effekt durch die Lumineszenz auf das umgebende Gas vorliege, sprachen ebenfalls verschiedene Beobachtungen (wir gehen unten näher darauf ein).

Ein wichtiges Resultat bedeutete der Nachweis des Wassers als notwendiger Bestandteil der Ionenbildung. G. C. Schmidt hatte die ladungszerstreuende Wirkung der Phosphoroxyde in sehr stark getrockneter Luft untersucht. In Luft, die 36 Stunden lang mit P_2O_5 getrocknet war, fand nur sehr geringe Ladungsabnahme statt, was in dem Sinne gedeutet wurde, daß die Menge der nebligen Oxyde, welche infolge des fehlenden Wasserdampfes geringer war als in feuchter Luft, elektrisch weniger gut leite als die Phosphorsäure. Geht man aber von der Auffassung aus, daß echte Ionenbildung vorliegt, so geht aus obiger Beobachtung hervor, daß ohne Gegenwart von Wasserdampf die Ionisierung unterdrückt wird. Die Oxydation, welche durch Bildung von festen Phosphorpentoxydschichten unter Umständen gehemmt wird, war in obigem Falle noch im Gange, wie aus der bemerkten, fortgesetzten Bildung von Phosphoroxyden hervorgeht.[2]) Guggenheimer wies dann bestimmter auf die Bedeutung der Feuchtigkeit hin, indem er ebenfalls konstatierte, daß in sehr intensiv getrockneter Luft Ionenbildung so gut wie vollständig ausblieb.[3]) Schenck und

1) A. Gockel, Phys. Ztschr. 4. S. 602. 1902—03. Gockel machte auch wahrscheinlich, daß eine Emanation in der Phosphorluft nicht vorhanden sei.

2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 10. S. 717. 1903.

3) S. Guggenheimer, Phys. Ztschr. 5. S. 397. 1904.

Breuning[1]) leiteten vorgetrocknete Luft, welche in einem in flüssige Luft tauchenden U-Rohre von dem restlichen Wasserdampf befreit war, über Phosphortrioxyd; die Ionisierung blieb völlig aus. Wurde das Bad mit flüssiger Luft entfernt, so war sie vorhanden. Mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck des Phosphortrioxyds ist dadurch deutlich bestätigt, daß die Erzeugung der Ionen eines Minimums an Wasserdampf bedarf.

Das Phosphortrioxyd wirkt, wie obige Autoren fanden, außerordentlich leitfähig; auf Grund weiterer experimenteller Befunde kommen sie zu dem Schluß, daß das Phosphortrioxyd zusammen mit Wasser ein Reaktionsprodukt liefert, welches in noch aufzuklärender Weise die Ionenbildung bedinge, und vermuten ein besonders aktives Psodukt, daß schon bei -80^0 C einen merklichen Dampfdruck besitze.

Schließlich sei noch das Verhalten der hemmenden Substanzen gegenüber dem ionisierenden Produkt erwähnt. Es sind besonders organische Stoffe, welche, in geringen Mengen dem Gase zugeführt, den darin leuchtenden Phosphor zum Verlöschen bringen und die Oxydation vollständig unterdrücken. Mit der Klärung dieses Problems haben sich bereits Berthollet[2]), Graham[3]) und Davy[4]) befaßt. Die Ionisation wird, wenn das Leuchten unterdrückt wird, ebenfalls vernichtet. Sie bleibt aber erhalten, wenn erst die oxydierten, die Ionenbildung besorgenden Produkte in Berührung mit den hemmenden Substanzen kommen. So beobachten Elster und Geitel[5]), daß ein Leuchtgasstrom zwischen Phosphor und Elektroskop gebracht, die Entladung nicht wesentlich beeinträchtigte. Schenck, Mihr und Banthien[6]) fanden, daß

1) R. Schenck und E. Breuning, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 47. S. 2601. 1914.

2) L. Berthollet, a. a. O.

3) E. Graham, Pogg. Ann. d. Phys. 17. S. 375. 1829.

4) Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. 68. S. 384. 1833. Nähere Literatur und eingehende Behandlung bei M. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. 26. S. 1. 1898. — Es sei bemerkt, daß Schwefelwasserstoff dem Phosphor gegenüber sich, wie ich feststellte, indifferent verhält. Er wirkt lediglich wie Wasserstoff, Stickstoff usw. seinem Partialdruck entsprechend durch Verdünnung des Sauerstoffs in Luft hemmend.

5) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 39. S. 323. 1890.

6) R. Schenck, H. Mihr und H. Banthien, a. a. O. S. 1513.

die Leitfähigkeit erhalten bleibt, wenn man reine Luft, nach dem sie in Berührung mit weißem Phosphor war, über oder durch Flüssigkeiten wie Terpentinöl, Alkohol, Mesitylen u. a. gehen läßt. Gegenüber dem ionisierenden Produkte verhalten sie sich also indifferent.

In folgendem nehmen wir die Untersuchung der Eigenschaften der Phosphorionisation und ihrer chemischen Beschaffenheit wieder auf. Der vorliegende I. Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: 1. Größenbereiche der Ionen, 2. lichtelektrische Wirkung durch die Lumineszenz, 3. Bedeutung des Wasserdampfes für die Oxydation und Ionisation und die Bildung hemmender Oxydschichten, 4. mehrfache Ladung der Ionen und Einfluß der Ladung auf die Anlagerung. Im nachfolgenden II. Teil wird die Abhängigkeit der Ionisation von der Temperatur experimentell näher behandelt, ihre Deutung gegeben und auf Grund der gesamten erhaltenen Ergebnisse die Natur des ionisierenden Produkts zu ermitteln gesucht.[1])

I. Die Größenbereiche der Ionen

1. Größte Ionen

In getrockneter Luft fand Bloch[2]) sehr niedrige Werte für die Beweglichkeit von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, welche die Existenz sehr großer Ionen anzeigten, in Übereinstimmung mit dem Befund, daß es Schwierigkeiten machte, Sättigungsstrom zu erzielen. Harms[3]) konstatierte, daß mit zunehmendem Ionenalter die Beweglichkeit abnahm, um sich allmählich Endwerten von $6 \cdot 10^{-4}$ cm/sec zu nähern.

Verfasser ging davon aus, die Alterung der größten vorhandenen Ionen in Anbetracht der inzwischen verbesserten Methoden der Messung ebenfalls näher zu verfolgen. Zur Messung diente ein radialer Kondensator nach Becker[4]), die Innenelektrode führte zum Elektrometer, die äußere erhielt Spannung. Vorwegnahme von Ionen fand wegen ihrer z. T.

---

1) Eine knappe Übersicht über die Ergebnisse und ihre Deutung vgl. den Bericht Phys. Ztschr. 27. S. 738—741. 1926.

2) E. Bloch, a. a. O.

3) F. Harms, a. a. O.

4) A. Becker, Zeitschrift für Instrumentenkunde 20. S. 258. 1919.

erheblichen Größe nicht statt. Ferner wurde ein Doppelkondensator benutzt, der sich zur Festlegung der Sättigungsspannung besser eignet als der einfache Kondensator.[1]) Das Ionenalter wurde durch Zwischenschalten von Messingrohr zwischen Phosphor und Kondensator variiert. Die Luftgeschwindigkeiten betrugen 9—27 cm/sec. Die Kapazität des Systems betrug 120 cm, die Empfindlichkeit des Binantelektrometers $2 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalt.

Eine Verschiedenheit der Beweglichkeiten beider Ionenarten wurde zunächst nicht konstatiert. Der Verlauf der Beweglichkeiten mit zunehmendem Alter in Luft von mittlerem

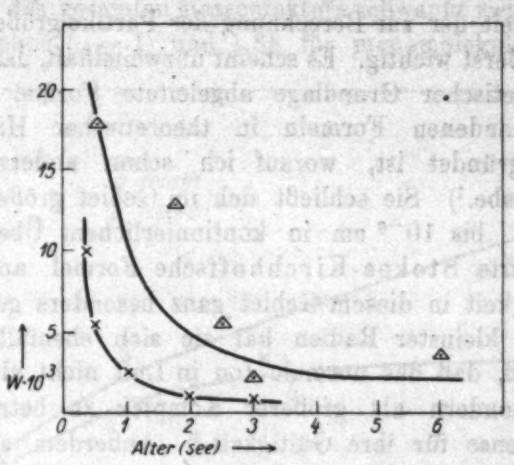


Fig. 1

Feuchtigkeitsgehalt (9 g/m³) ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die erhaltenen Werte fallen gegenüber Harms Daten erheblich größer aus und weisen außerdem bedeutende Streuung auf. Diese kommt in erster Linie durch leicht wechselnde Einflüsse der Feuchtigkeit und Temperatur zustande, wodurch die genaue Reproduktion einer Messung erschwert wird. Die nach 0,5 sec vorhandene Beweglichkeit der größten Ionen beträgt etwa $2 \cdot 10^{-2}$ cm/sec. Bei höherem Alter ergaben sich folgende Werte:

1) Über Einzelheiten der Versuchsanordnung und die Methode der Messung mit dem Doppelkondensator, vgl. W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925; besonders 81. S. 262. 1926.

Tabelle 1

Trockene Luft		Feuchte Luft	
Alter (sec)	Beweglichkeit	Alter (sec)	Beweglichkeit
4	$1 \cdot 10^{-3}$	6	$1 \cdot 10^{-3}$
6	$1 \cdot 10^{-3}$	8,5	$6 \cdot 10^{-4}$
7,5	$3 \cdot 10^{-3}$	16	$6 \cdot 10^{-4}$
8,5	$7 \cdot 10^{-4}$	—	—

Die Temperatur betrug 16—18°C. Die Werte in trockener Luft sind nicht erheblich größer als in feuchter Luft.

Für die Auswertung der erhaltenen Beweglichkeiten ist die Gültigkeit der zur Berechnung der Partikelgröße benutzten Formel äußerst wichtig. Es scheint unzweifelhaft, daß Lenards auf gaskinetischer Grundlage abgeleitete Formel unter den sonst vorhandenen Formeln in theoretischer Hinsicht am besten begründet ist, worauf ich schon anderenorts hingewiesen habe.[1]) Sie schließt sich im Gebiet größerer Radien von $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-6} cm in kontinuierlichem Übergange an die erweiterte Stokes-Kirchhoffsche Formel an, wodurch ihre Gültigkeit in diesem Gebiet ganz besonders gesichert ist. Im Gebiet kleinster Radien hat sie sich ebenfalls bewährt. Der Befund, daß das normale Ion in Luft nicht als einzelnes Molekül, sondern als größerer Komplex zu betrachten ist, spricht ebenso für ihre Gültigkeit.[2]) Außerdem sei auf die Annäherung der erweiterten Stokes-Kirchhoffschen Formel mit Benutzung der von Millikan ermittelten Konstanten außerhalb des zu erwartenden Gültigkeitsbereichs der letzteren Formel, im Größengebiet von 10^{-8} bis 10^{-7} cm, an Lenards Formel hingewiesen. Die Stokes-Kirchhoffsche Formel ergibt zwar um mehr als 30 Proz. größere Radien als Lenards Formel, läuft dieser aber im ganzen Intervall parallel. Die vollständige Formel lautet[3]):

$$w = \frac{K}{\pi s^2 D W} \cdot \frac{\mu - (1-\mu)^{4/\pi}}{\sqrt{\mu}} \cdot \frac{3}{3+\mu},$$

1) Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

2) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 587. 1926.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. 665. 1920. Vgl. auch den Bericht von H. F. Mayer, Jahrbuch d. Radioakt. 18. S. 201. 1921.

wo bedeuten:

w die Beweglichkeit,
K die auf das Ion wirkende Kraft,
s die Radiensumme von Ion und Gasmolekül,
D die Dichte des Gases,
W die mittlere (lineare) Geschwindigkeit der Gasmoleküle,
$\mu = \frac{m_I}{m_I + m_0}$, m_I die Masse des Ions,
m_0 die Masse des Gasmoleküls.

Im Felde von 1 Volt/cm wird auf mit 1 Elementarquant beladene Ionen die Kraft von $\left(\frac{1}{60{,}5} \cdot 10^{-10}\right)$ Dyn ausgeübt. Der Einfluß des gesamten Massenfaktors schwankt zwischen 0,75 für große Ionen ($\mu = 1$) und 1,38 für monomolekulare Ionen.

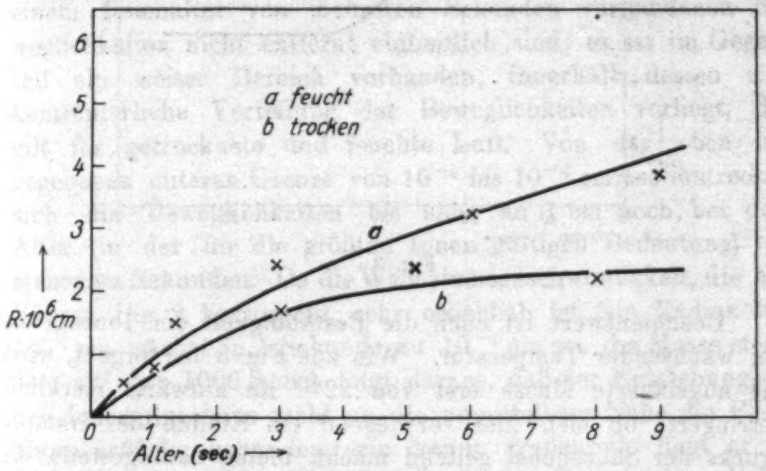


Fig. 2

Den folgenden Ausführungen legen wir aus den angeführten Gründen die obige Formel Lenards mit Anschluß an die hydrodynamische Formel bei großen Ionenradien zugrunde.

Die berechneten Ionengrößen gehen aus Fig. 2 hervor. Bei Annahme einfacher Ladung betragen die maximalen Radien 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm. Bei noch höherem Alter, z. B. mehreren Minuten, werden die Ionen mikroskopisch sichtbar. So fand Przibram[1]) Radien von $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ bis $8{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm, die bei

1) K. Przibram, Phys. Ztschr. 11. S. 631. 1910; 12. S. 63. 1911.

Anlagerung an den sichtbaren Phosphoroxydnebel noch größer ausfallen; eine exakte obere Grenze der Ionengröße existiert also nicht. Das Wachstum der großen Ionen, soweit sie Radien von 10^{-7} cm überschreiten, vollzieht sich bekanntlich durch ihre Vereinigung mit neutralen, im Gase vorhandenen Kernen.[1]) Im vorliegenden Falle bilden, wie bemerkt, die Phosphoroxyde unter intensiver Wasserbindung beständige Komplexe von zum Teil erheblicher Größe, den sichtbaren Phosphornebel.

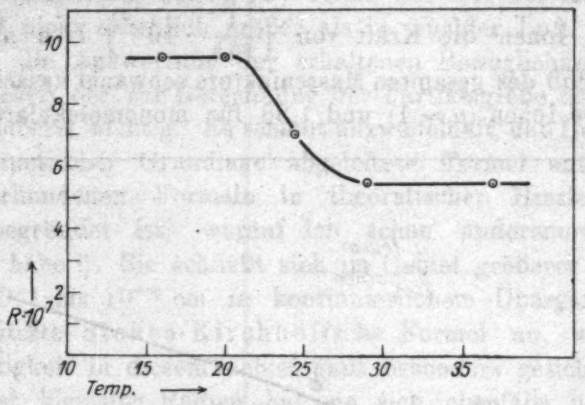


Fig. 3

Beachtenswert ist auch die Beständigkeit der Ionengröße bei wachsender Temperatur. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wird die angelagerte Masse erst von 22°C an aufwärts merklich verringert; ob sich hier vorwiegend ein Einfluß des Dampfdrucks der Säurenebel geltend macht, bleibe dahingestellt, da auch die anfängliche, ungleichmäßig verteilte Konzentration der Oxyde daran mitbeteiligt sein könnte. Das Ionenalter betrug 0,5 sec, die Trocknung erfolgte mit Schwefelsäure.

2. Kleinste Ionen

Die oben diskutierten Größen beziehen sich auf die Ionen, welche nahe am Phosphor entstanden sind und deren Alter die Zeit bedeutet, welche eine begrenzte Luftmenge benötigt, um vom Phosphor bis zur Mitte der entladenden Elek-

1) Vgl. W. Busse, a. a. O.

trode zu gelangen. Die jeweilige Ionengröße ist bestimmt durch Größe und Konzentration der neutralen Kerne der Phosphoroxyde, welche ebenfalls nahe am Phosphor entstehen und mit zunehmendem Alter infolge Bindung von Wasserdampf und gegenseitiger Vereinigung ständig anwachsen. Läge der Entstehungsort aller Ionen unmittelbar am Phosphor, wie es z. B. bei lichtelektrischer Erzeugung durch die Lumineszenz zu erwarten wäre, so würde ihre momentan vorhandene Größe annähernd einheitlich ausfallen. Es ist demnach möglich, durch Bestimmung der gesamten, zu gleicher Zeit vorhandenen Beweglichkeiten näheres über den Entstehungsort der Ionen auszusagen.

Die anderenorts mitgeteilten Messungen der Ionenbereiche[1]) hatten ergeben, daß die zu beliebiger Zeit noch bei einem Ionenalter von mehreren Sekunden vorhandenen Beweglichkeiten nicht entfernt einheitlich sind; es ist im Gegenteil ein weiter Bereich vorhanden, innerhalb dessen eine kontinuierliche Verteilung der Beweglichkeiten vorliegt, das gilt für getrocknete und feuchte Luft. Von der oben angegebenen unteren Grenze von 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec erstrecken sich die Beweglichkeiten bis nahe an 1 cm noch bei dem Alter (in der für die größten Ionen gültigen Bedeutung) von mehreren Sekunden. Da die Wachstumsgeschwindigkeit, die aus Kurven Fig. 2 hervorgeht, sehr erheblich ist (ein Radius von 10^{-7} cm wächst in 1 Sekunde zu 10^{-6} cm an, die Masse steigt also auf das 1000fache), folgt daraus, daß der Entstehungsort der Ionen durchaus nicht an die unmittelbare Nähe der Phosphoroberfläche gebunden sein kann; großenteils liegt er im Luftstrom längs des Rohres. So fand z. B. bei einer Rohrweite von 2 cm und der Luftgeschwindigkeit von 15 cm pro Sekunde noch 1,30 m vom Phosphor entfernt Ionisierung statt.

Unter diesen Umständen war es von Interesse, die größte, in beliebigem Augenblick im Gemisch vorhandene Beweglichkeit zu ermitteln. Es geschieht dies am einfachsten mit dem Netzkondensator, bei dem durch zwei Netze ein elektrisches

---

1) W. Busse, a. a. O. Vgl. auch: „Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen", im Erscheinen.

Feld in der Richtung des Luftstromes angelegt und diejenige Spannung ermittelt wird, mit welcher es gelingt, gerade noch Ladung an das von der Luft zuerst erreichte Netz zu bringen. Jene Spannung gibt ohne weiteres die Beweglichkeit der kleinsten, im Gemisch vorhandenen Ionen an. Bei einer solchen Messung ist insofern Vorsicht geboten, als leicht störende Aufladung durch Diffusion von Ionen an das Elektrometernetz erfolgt. Bei geeigneter Maschenweite, Drahtdicke und Ionenkonzentration lassen sich angenäherte Werte für die Beweglichkeit ermitteln, soweit es sich um einfach geladene Ionen mit Radien bis zu $5 \cdot 10^{-8}$ cm und mehr handelt.

Im vorliegenden Falle gelang es, die größte vorhandene Beweglichkeit mit einem Kondensator von folgenden Dimensionen annähernd festzulegen. Zwei Messingdrahtnetze von 1 mm Maschenweite und einer Drahtdicke von 0,5 mm stehen senkrecht zum Luftstrom im Abstande von 1 cm einander gegenüber. Das mit dem Elektrometer verbundene Netz (Durchmesser 20 mm) ist von einem ringförmigen, samt dem Gehäuse geerdeten Messingnetz (äußerer Durchmesser 40 mm) umgeben. Die Zuleitung zum Elektrometer ist durch Bernstein vom Gehäuse isoliert. Das gegenüberliegende, ebenfalls durch Bernstein isolierte Netz (Durchmesser 36 mm) erhält Spannung. Das Gehäuse ist durch konischen Übergang mit dem Zu- und Ableitungsrohr (Durchmesser = 20 mm) verbunden. Ein Kontaktpotential war nicht vorhanden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 4 zusammengestellt[1]), die Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Zeit (t Sekunden), welche die betreffende, Ionen enthaltende Luftmenge benötigt, um vom Orte des Phosphors zum Kondensator zu gelangen. Die Beweglichkeit des positiven Ions beträgt nach 2 sec 1 cm/sec und kontinuierlich abnehmend noch nach 16 sec 0,15 cm/sec. Selbst dann findet in Bestätigung der obigen Überlegungen noch dauernd Neuerzeugung von Ionen statt[2]); ihr Lebensalter beträgt bei dem Radius von

1) *Im folgenden wird negative Ladung mit* (⊙), *positive Ladung mit* (×) *bezeichnet.*

2) In einem anderen Falle entstanden noch Ionen in strömender Luft bei der Geschwindigkeit von 6 cm pro sec und einer Rohrweite von 2 cm in der Entfernung von 1 m vom Phosphor (Temperatur 16° C).

$2 \cdot 10^{-7}$ cm weniger als 0,2 sec. Dabei ist zu beachten, daß die Wachstumsgeschwindigkeit sogar größer anzunehmen ist als nahe am Phosphor, weil die Masse der anlagerungsfähigen Phosphoroxyde durch die allmähliche Bindung von Wasserdampf im Wachsen begriffen ist. Die betreffenden Ionen entstehen teils unmittelbar vor dem Netz, teils erst im Felde des Netzkondensators. Diese Schlüsse setzen mit Recht voraus, daß die Ionengröße im Moment der Bildung durchweg

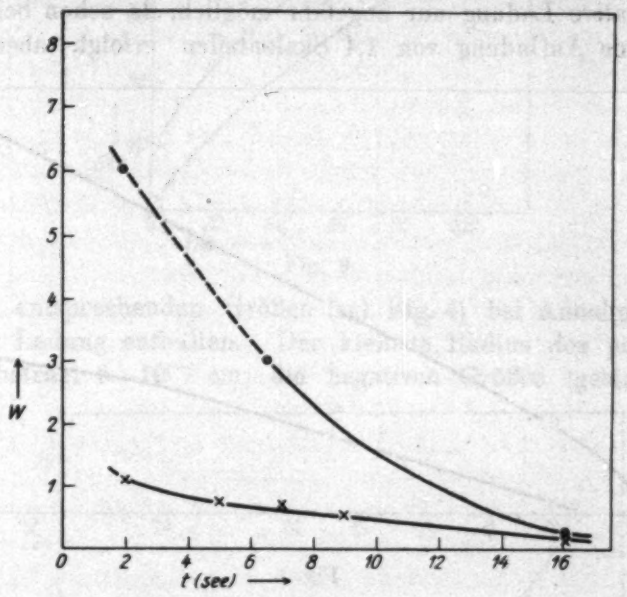


Fig. 4

dieselbe ist. — Die Ionenausbeute bei Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei ein Maximum der Ionenausbeute vorliegt (näheres im Abschnitt III), beträgt 10^9 Ionen pro cm^2 und sec, in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt etwa $7 \cdot 10^8$ Ionen pro cm^2 und sec, während dementsprechend etwa $5 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffmoleküle zur Oxydation verbraucht werden, in Anbetracht des von Harms ermittelten Wertes, wonach auf ein erzeugtes Ion $8 \cdot 10^6$ Sauerstoffmoleküle entfallen.

Ein neuer Umstand tritt aber in der unterschiedlichen Beweglichkeit beider Ionenarten zutage, wie sie in Fig. 4 wiedergegeben ist. Die Beweglichkeit des negativen Ions fällt bedeutend größer aus als diejenige des positiven Ions. Nun

ist es, wie oben bemerkt, unter Umständen schwierig, die Beweglichkeit genauer festzulegen. Bei Entladung der negativen Ionen macht sich nämlich die Diffusion an das Netz störend bemerkbar, obwohl die Konzentration beider Ionenarten (10^5 pro ccm) dieselbe ist. Fig. 5 enthält eine mit dem Netzkondensator ausgeführte Messung (Temperatur 16°C, $t = 16$ sec). Während das kritische Potential der positiven Ladung genügend genau festgelegt werden konnte (8 Volt), ist das für die negative Ladung nur ungefähr möglich, da schon bei Null Volt eine Aufladung von 1,4 Skalenteilen erfolgt, aber die

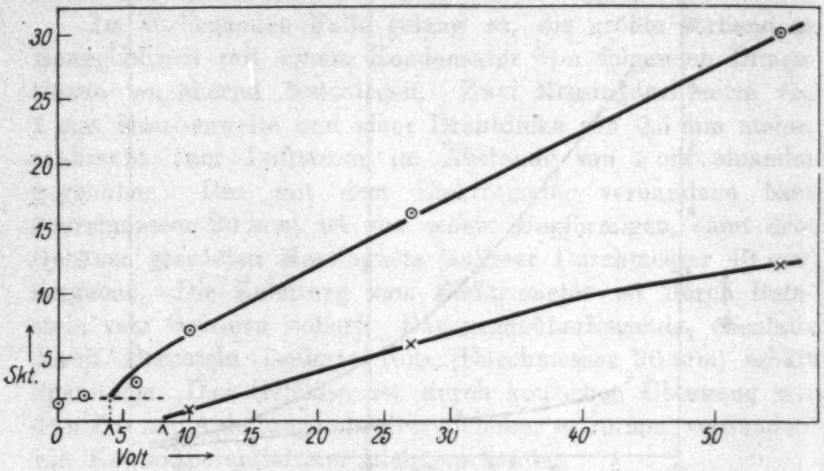


Fig. 5

Kurve zeigt deutlich, daß bei gleicher Spannung die negative Ladung ganz bedeutend größer ausfallen kann als die positive. Die näherungsweise berechnete Beweglichkeit beträgt bei $t = 2$ sec etwa 6 cm, das 6 fache derjenigen des positiven Ions (Fig. 4).

Bei den zahlreichen, mit dem einfachen radialen Kondensator aufgenommenen Kurven ließen sich überwiegend die positiven und negativen Kurven zur Deckung bringen; nur in einzelnen Fällen fiel es auf, daß die Menge der negativen Ladung die positive Menge im Anstieg der Kurve übertraf, wie aus Fig. 6 ersichtlich ($t = 1$ sec, Temperatur = 18°C); auch bei 0 Volt erfolgt noch Aufladung, bei niedriger Spannung, 20 Volt, ist der relative Unterschied größer als bei 80 Volt.

Auf die Deutung jenes Ladungsunterschiedes gehen wir im IV. Abschnitt näher ein. In Fig. 7 sind die den kleinsten

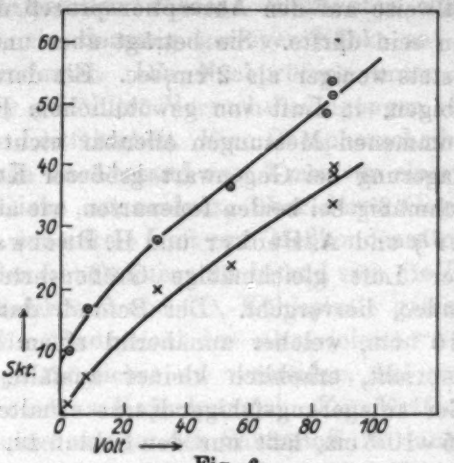


Fig. 6

Ionen entsprechenden Größen (vgl. Fig. 4) bei Annahme einfacher Ladung enthalten. Der kleinste Radius des positiven Ions beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ cm; die negativen Größen (gestrichelte

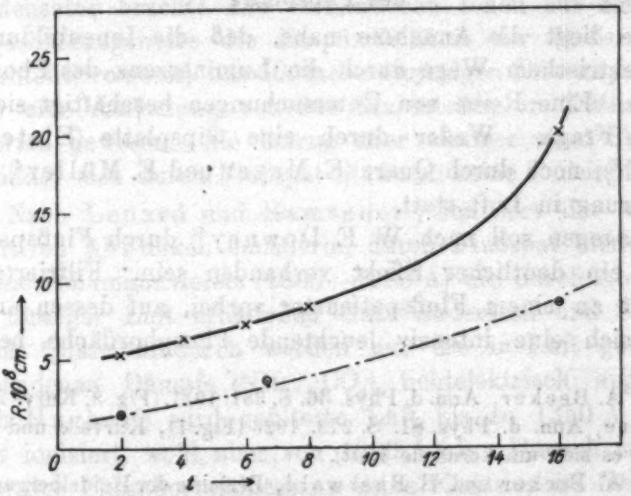


Fig. 7

Kurve) würden noch bedeutend kleiner ausfallen, bis zu $2-10^{-8}$ cm herab. Ein derartiger Unterschied im Anlagerungsprozeß beider Ionenarten wurde aber bisher nicht kon-

statiert. Die Beweglichkeit des negativen Ions der normalen Ionen übertrifft anfangs zwar diejenige des positiven Ions, was mindestens teilweise auf den Absorptionsprozeß des Elektrons zurückzuführen sein dürfte. Sie beträgt aber unter normalen Bedingungen stets weniger als 2 cm/sec. Ein derartiger Effekt kommt bei obigen, in Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt vorgenommenen Messungen offenbar nicht in Betracht. Auch die Anlagerung bei Gegenwart größerer Komplexe vollzieht sich gleichmäßig bei beiden Ionenarten, wie aus Messungen von A. Becker[1]) und A. Becker und H. Baerwald[2]), welche in kernhaltiger Luft gleichmäßige Größenverteilung beider Ionenarten fanden, hervorgeht. Der Befund, daß der Radius von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm, welcher annähernd einem monomolekularen Ion entspricht, erheblich kleiner ausfällt, als die bei Fehlen jeglicher anlagerungsfähiger Kerne erhaltenen Mindestradien von $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, läßt nur den Schluß zu, daß von der Annahme einfacher Ladung abgesehen werden muß. *Die negativen Ionen sind in obigem Falle mehrfach geladen.*

II. Über lichtelektrischen Effekt durch die Lumineszenz des Phosphors

Es liegt die Annahme nahe, daß die Ionenbildung auf lichtelektrischem Wege durch die Lumineszenz des Phosphors erfolge. Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit dieser Frage. Weder durch eine Gipsplatte (Elster und Geitel[3]), noch durch Quarz (E. Meyer und E. Müller[4]), findet Ionisierung in Luft statt.

Dagegen soll nach W. E. Downey[5]) durch Flußspat hindurch ein deutlicher Effekt vorhanden sein. Filtrierte Luft streicht an einem Flußspatfenster vorbei, auf dessen anderen Seite sich eine intensiv leuchtende Phosphorfläche befindet,

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 351. 1911. (Fig. 8, Kurve *k*); auch W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 278. 1926 (Fig. 11, Kurve *c* und *d*, dort handelt es sich um kernfreie Luft).

2) A. Becker und H. Baerwald, Berichte der Heidelberger Akad. Math.-nat. Klasse I. 4. S. 9. 1909.

3) J. Elster und H. Geitel, a. a. O.

4) E. Meyer und E. Müller, Verhandlungen der D. Phys. Ges. 6. S. 331. 1904.

5) W. E. Downey, a. a. O.

und entlädt ein Blattelektroskop nach Curie. Ohne Belichtung fand ein Abfall von 2 bzw. 3 Skalenteilen, mit Belichtung 4 bzw. 5 Skalenteilen während 10 Minuten statt. Es scheint fraglich, ob ein derartig geringer Effekt auf lichtelektrische Wirkung hindeutet. Die Nachprüfung unter Beachtung der von Downey gewählten Versuchsbedingungen ergab auch nicht die geringste Leitfähigkeit. Eine Phosphorscheibe (Durchmesser 17 mm) wurde im Abstand von 7 mm von einer Flußspatplatte von 2 mm Dicke angeordnet, über deren Gegenseite intensiv getrocknete, ionenfreie Luft zum Meßkondensator strömte. Zur Erhöhung der Leuchtintensität befand sich die Phosphorscheibe in mit Schwefelsäure und CO_2-Kühlspirale getrocknetem Sauerstoff, um die Absorption der ultravioletten Strahlung durch Wasserdampf möglichst zu vermeiden, bei einem Druck von 5 mm Hg (Gaedes Kapselpumpe). Zur Entfernung der Oxydationsprodukte wurde der Sauerstoff in langsamem Strome über den Phosphor geführt. Wegen der Erhitzung der Glaswände konnte der Versuch nur kurze Zeit dauern. Der Kondensator war mit dem Ionisierungsgefäß zur Vermeidung etwaiger Ionendiffusion dicht verbunden. Die Spannung am Kondensator brachte alle vorhandenen Ionen zur Entladung. Da schätzungsweise die Empfindlichkeit der Meßanordnung (Binantelektrometer) das 500fache derjenigen Downeys betrug, wäre eine Aufladung von 300 Skalenteilen in 3 Minuten zu erwarten gewesen. Sie betrug aber weniger als 1 Skalenteil. Es findet also durch Flußspat hindurch keine Ionisierung statt.

Nach Lenard und Ramsauer[1]) ionisiert das von dem intensiven Al-Funken emittierte, durch Flußspat hindurch gelassene Schumannviolett (1800—1200 Å) die durch Abdampfen aus flüssiger Luft erhaltenen Gase Sauerstoff und Stickstoff. Durch Quarz hindurch werden nur die in Luft gewöhnlich vorhandenen Dämpfe (NH_3, CO_2) lichtelektrisch angegriffen. Nach Hughes[2]) wird gefilterte Luft bis zu 1350 Å abwärts nicht ionisiert, wohl aber von 1300 Å ab. Danach würde im Falle der Phosphorlumineszenz keine Emission im Gebiet von etwa 2000 bis 1200 Å vorhanden sein; denn es ist anzunehmen,

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberger Akad. 24. S. 23. 1911.
2) A. Ll. Hughes, Nature 91. S. 450. 1913.

daß der strömenden Luft noch Spuren von Dämpfen beigemischt waren, die schon von dem von Quarz durchgelassenen Violett ionisiert werden, abgesehen von der direkten Ionisierung der Luft, die durch das noch vom Flußspat hindurchgelassene Licht von 1300 Å zu erwarten wäre.

Im Gegensatz zu obigen Angaben stehen die Ionisationspotentiale von Sauerstoff und Stickstoff.[1]) Die für Stickstoff angegebenen Potentiale schwanken zwischen 15,8 bis 30,0 Volt, entsprechend einer maximalen Äquivalentwellenlänge von 782 Å. Stickstoff kommt daher für die Ionisierung von Luft kaum in Frage, da die Grenze für die Durchlässigkeit des Flußspats bei 1250 bis 1200 Å liegt. Die Werte für Sauerstoff liegen bei 15,5 und 14,0 Volt. In diesem Falle würde eine Wellenlänge von mindestens 882 Å erforderlich sein, die vom Flußspat ebenfalls nicht mehr durchgelassen wird.

Das Spektrum der Lumineszenz ist wiederholt untersucht worden. Zentnerszwer und Petricaln[2]) erhielten mit einem Quarzspektrographen ein Spektrum, welches kontinuierliches Licht im sichtbaren, im ultravioletten Gebiet Linien und Banden bis zu 2380 Å herab aufwies. Petricaln[3]) erhielt mit verbesserter Anordnung ein Bandenspektrum im ultravioletten Gebiet. Es zeigte sich, daß es mit der Bandenemission von Phosphorpentoxyd übereinstimmte.

Nach obigen scheint es nicht sicher entschieden, ob etwa vom Flußspat nicht mehr durchgelassene Emission vorhanden und lichtelektrisch wirksam ist.[4]) Es läßt sich aber auf andere Weise nachweisen, daß dies nicht in Betracht kommt. Die dazu erforderliche Anordnung ist folgende (näheres im folgenden II. Teil). Der Phosphor befindet sich in einem Messingrohr, in welchem strömende Luft ($v = 16$ cm/sec) die Ionen zum Kondensator führt. Die Temperatur der Luft am Orte des Phosphors beträgt 35—40° C, etwas unterhalb der Entflam-

1) Nach Landolt-Börnstein.

2) M. Zentnerszwer u. A. Petricaln, Ztschr. f. phys. Chemie 80. S. 235. 1912.

3) A. Petricaln, Ztschr. f. Phys. 22. S. 119. 1924; auch H. I. Emeleus u. W. E. Downey, Journ. chem. Soc. 125. S. 2491. 1924.

4) Es wäre auch denkbar, daß eine bei der Oxydation entstehende Verbindung lichtelektrisch zerlegt würde; aber auch in dieser Richtung vom Verfasser angestellte Versuche blieben erfolglos.

mungstemperatur des Phosphors, und fällt mit zunehmender Entfernung vom Phosphor auf Zimmertemperatur ab. Im Abstande von 35 cm vom Phosphor beträgt sie noch 20° C. Die Ionenkonzentrationen, die längs des Rohres vorhanden sind, nehmen mit der Entfernung zu, wie es mit lichtelektrischer

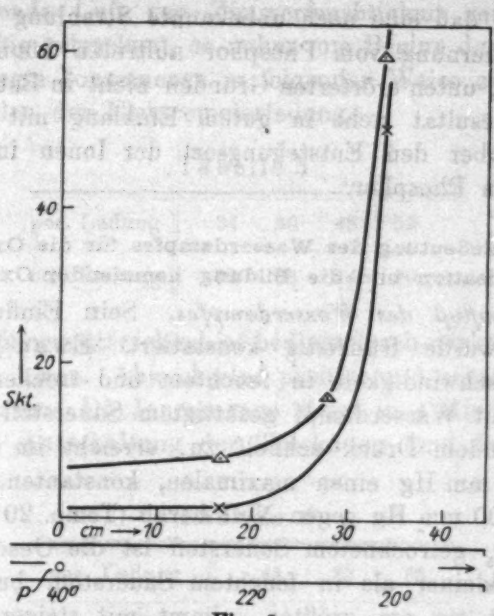


Fig. 8

Wirkung gänzlich unvereinbar ist. In letzterem Falle würde eine Sättigungskurve mit schnellem Anstieg zu erwarten sein, nicht jedoch ein Verlauf, wie er in Fig. 8 enthalten ist. Die Tab. 2 enthält die gemessenen Werte.

Tabelle 2

Luftgeschwindigkeit	Abstand vom Phosphor (cm)	Skalenteile
16 cm/sec	17	8
	28	16
	33	60
12 „	17	1,5
	33	50

Es ist zu beachten, daß ein geringer Betrag besonders der am Orte des Phosphors entstandenen Ionen durch Rekombi-

nation und Diffusion verloren geht. Im Temperaturgebiet nahe an 20° C findet eine sehr intensive Zunahme der Ionenmenge auf etwa das 30fache von dem in der Nähe des Phosphors vorhandenen Betrage statt. Die Lumineszenz der Phosphoroberfläche kann dies lichtelektrisch keinesfalls bewirken. Die Möglichkeit, daß eine noch unbekannte Strahlung mit zunehmender Entfernung vom Phosphor auftreten könnte, kommt aus anderen, unten erörterten Gründen nicht in Betracht. Das erhaltene Resultat steht in gutem Einklang mit den Beobachtungen über den Entstehungsort der Ionen in größerem Abstand vom Phosphor.

III. Die Bedeutung des Wasserdampfes für die Oxydation und die Ionisation und die Bildung hemmender Oxydschichten

Der Einfluß des Wasserdampfes. Sein Einfluß auf die Oxydation wurde frühzeitig konstatiert. Ewan[1]) maß die Reaktionsgeschwindigkeit in feuchtem und trockenem Sauerstoff. In mit Wasserdampf gesättigtem Sauerstoff nimmt sie mit wachsendem Druck schnell zu, erreicht im Gebiet von 150 bis 500 mm Hg einen maximalen, konstanten Wert und sinkt bei 700 mm Hg gegen Null herab (Temp. 20 und 30° C). In mit P_2O_5 getrocknetem Sauerstoff ist die Geschwindigkeit bedeutend kleiner als in feuchtem Sauerstoff, bei niedrigen Drucken ist sie am größten, nimmt mit steigendem Druck gleichmäßig ab und kommt schon bei 200 mm Hg zum Stillstand (Temp. 21°). Die entscheidende Beeinflussung der Reaktion durch den Feuchtigkeitsgehalt des Gases wird dadurch deutlich gezeigt. Die Literaturangaben sind z. T. allerdings nicht ganz durchsichtig; so bemerkt Russell[2]), daß in feuchtem Sauerstoff die Reaktion erst unterhalb 500 mm Hg beginnt. Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt, der Temperatur, auch in der Behandlung des Phosphors (Säuberung von Feuchtigkeitsschichten, vorherige Trocknung) spielen eine große Rolle.

Nach Russell ist bei einem mittleren Trocknungsgrad, der unter Anwendung von konz. H_2SO_4 sich einstellt, die Oxydation am intensivsten; bei Trocknung mit P_2O_5 und in sehr

1) Th. Ewan, a. a. O.

2) E. J. Russell, Proc. chem. Soc. 19. S. 207. 1903; J. chem. Soc. 83. S. 1263. 1903.

feuchtem Gase ist die Oxydation bedeutend verlangsamt. Schenck, Mihr und Banthien[1]) haben betont, daß alle die Oxydation hemmenden Faktoren auch die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Andererseits wird bei Begünstigung der Oxydation auch die Ionenbildung gefördert. Wurde die über den Phosphor strömende Luft von Zimmerfeuchtigkeit mit Calciumchlorid kräftig getrocknet, so nahm vom Beginn der Trocknung an die erzeugte Ionenmenge in folgender Weise zu, gemessen in Skalenteilen der Elektrometerladung.

Tabelle 3

pos. Ladung	34	40	48	52
neg. Ladung	39	63	64	60

Der Ladungsunterschied ist bedingt durch stärkere Diffusion der positiven Ionen. Abwechselnd positive und negative Ladung wurde gemessen. Die Ionenmenge steigt in 4 Minuten um die Hälfte. Bei Ausschaltung der Trocknung fand folgende Abnahme statt.

Tabelle 4

pos. Ladung	41	25	28
neg. Ladung	—	38	34

Geringe Schwankungen sind auf den Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen. Wurde die Trocknung verstärkt (H_2SO_4), so stieg die Ladung plötzlich auf 44 Skalenteile (in Zimmerluft 24), eine allmähliche Zunahme erfolgte nicht.

Bei Steigerung der Zimmerfeuchtigkeit nimmt die Ionenmenge ab. Bei Übersättigung kommt die Ionisierung infolge der Feuchtigkeitsschichten, welche den ganzen Phosphor bedecken, zum Stillstand.

Die Parallelität zum Oxydationsverlauf ist offenbar. Die Erklärung ergibt sich leicht, wenn wir berücksichtigen, daß in Zimmerluft in Dicke und Verteilung schwankende Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche vorhanden sind, welche im Dunkeln mit bloßem Auge gut verfolgbar, ständig

1) R. Schenck, F. Mihr u. H. Banthien, a. a. O.

Schwankungen der Oxydation und Ionisation verursachen. In getrockneter Luft verschwinden diese Schichten, und die Ionenbildung verläuft gleichmäßig.[1]) Die obige Zunahme der Ionenmenge kommt durch das allmähliche bzw. plötzliche Verschwinden der Feuchtigkeitsschichten zustande, weil dadurch die oxydierende Oberfläche zunimmt. Eine Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit wäre im Unterschied zu Russells Ansicht zunächst nicht bestimmend, obwohl auch sie wahrscheinlich mitwirkt (vgl. oben Ewans Resultate). Es würde etwa die halbe Phosphoroberfläche in Zimmerluft durch feuchte Schichten an der vollen Oxydation gehemmt sein.

Russells Resultat über die Abnahme der Oxydation bei äußerster Trocknung weist darauf hin, daß ebenso die Ionisierung abnimmt. Bei dauernder Trocknung im geschlossenen Gefäß mit P_2O_5 wird, wie oben mitgeteilt, die Leitfähigkeit verschwindend gering. Legte in $CaCl_2$ vorgetrocknete Luft in konz. H_2SO_4 einen Weg von 6 cm durch Sprudeln zurück (beförderte Luftmenge 50 ccm/sec), so nahm bei kürzerem oder längerem Wege die Ionenmenge ab. Im Optimum beträgt die Zahl der Wassermoleküle etwa 10^{14} bis 10^{15} pro ccm (Temperatur 19°). Das Resultat, daß bei Trocknung mit flüssiger Luft die Leitfähigkeit unterdrückt wird, wurde auf folgende Weise bestätigt. Wurde die den Kondensator durchströmende Luft mit $CaCl_2$, H_2SO_4 und flüssiger Luft getrocknet und die abgekühlte Luft in einer in siedendem Wasserbade befindliche Spirale wieder erwärmt, so sank allmählich die Leitfähigkeit von 30 auf 12 Skalenteile, ohne Trocknung betrug sie 38 Skalenteile. Bei weiter verringerter Luftgeschwindigkeit setzt sie ganz aus. Unterhalb eines verschwindend geringen Minimums an Wasserdampf findet, wie bereits oben betont, keine Ionisierung statt.

Nach Russell wäre anzunehmen, daß auch die Oxydation in diesem Falle aufhört, da zu ihrem Fortgang eine geringe Wassermenge notwendig sei. Nun scheint allerdings mit zunehmender Trocknung die Oxydationsgeschwindigkeit abzunehmen (nach Russell und nach Ewan). Verfasser beobachtete aber im obigen Falle, daß trotz des Ausbleibens der Ionisie-

1) Vgl. Th. Ewan, a. a. O. S. 326. Fig. 2 und W. Busse, a. a. O.

rung ein mit bloßem Auge gut sichtbares Leuchten vorhanden war, ein Zeichen für den Fortgang der vollen Oxydation. Auch ein Phosphor, der längere Zeit unter Verschluß im Dunkeln in P_2O_5 getrocknet wurde, hatte sich mit einer dicken, weißen, pulverigen Schicht von P_2O_5 bedeckt. Die Oxydation war demnach ohne Beteiligung des Wasserdampfes fortgeschritten, da die geringsten Spuren von Wasserdampf Säurebildung hervorrufen. Danach darf man wohl schließen, daß die Oxydation des Phosphors auch in praktisch wasserdampffreier Luft, wenn auch in vermindertem Maße bestehen bleibt, während Ionen nicht gebildet werden.[1])

Es seien noch einige sich auf die Wirkung des Wasserdampfes beziehende Beobachtungen hinzugefügt. Wurde ein Phosphor, der sich bei längerer Trocknung in P_2O_5 mit einem dichten Belag von P_2O_5 überzogen hatte, in Zimmerluft von dieser Schicht befreit, so entflammte er sofort. Hier zeigt sich sehr deutlich die katalytische Wirkung des Wassers.

Bekanntlich ist die Temperatur, in welcher die Oxydation in Luft beginnt, abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt. Bei mittlerer Feuchtigkeit beginnt das Leuchten bei 7—8° C, in getrockneter Luft bei 13° und höher je nach dem Grade der absoluten Feuchtigkeit und dem feuchten Belag, der anfänglich auf der Phosphoroberfläche vorhanden ist. In erster Linie übt also der Wasserdampf bei genügender Konzentration (oberhalb 10^{15} Moleküle pro ccm) eine katalytische Wirkung auf die Oxydation des Phosphors aus, unterhalb jener Konzentration nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit ab, ohne bei gänzlichem Fehlen von Wasserdampf ganz zum Stillstand zu kommen. In feuchter Luft findet Hemmung durch Schichtbildung von Phosphorsäuren statt. *Die Ionisation geht dem Verlaufe der Oxydation parallel. Bei Trocknung mit konzentrierter Schwefel-*

1) Auch H. P. Waran, Phil. Mag. 45. S. 1132. 1923, findet, daß periodisches Leuchten auch bei Verwendung von vollkommen trockenem Sauerstoff auftritt ($1^1/_2$ Jahre mit P_2O_5 in Berührung), also nicht an Gegenwart von Wasserdampf gebunden ist. Dagegen beobachtete E. Scharff, Ztschr. f. Phys. Chem. 62. S. 179. 1908, daß Phosphortrioxyd, das im übrigen in bezug auf das Leuchten sich ebenso verhält als der Phosphor, in ganz trockenem Sauerstoff in den Druckgrenzen von 100—800 mm, bei der Temperatur von 19—60° nicht leuchtet, also auch nicht zu Phosphorpentoxyd oxydiert.

säure ist ein Maximum der Ionenausbeute vorhanden, analog Russells Feststellung hinsichtlich der Oxydationsgeschwindigkeit. Ohne jeglichen Wassergehalt findet keine Ionenbildung statt.

Hemmung durch Oxydschichten. Ewan nahm an, daß in getrockneter Luft Oxyde auf der Oberfläche die Oxydation beeinflussen. Es läßt sich nun in der Tat zeigen, daß nahe unterhalb der Temperatur, bei der der Phosphor anfängt zu leuchten, d. h. zu P_2O_5 zu oxydieren, eine Suboxydbildung erfolgt. An der Temperaturgrenze der Oxydation findet kurzes, kräftiges, intermittierendes Aufleuchten statt, das sich in Abständen von mehreren Sekunden so lange wiederholt, bis entweder dauerndes Leuchten eintritt oder völliges Verlöschen. Beobachtet man die Ionisation, die diesem periodischen Leuchten parallel geht, so zeigt sich folgendes. Ein in P_2O_5 unter Lichtabschluß vorgetrockneter Phosphor, der eine gelbliche Färbung hatte — ein Zeichen für die Anwesenheit von Oxyden — leuchtete in strömender, getrockneter Luft bei 16° zunächst nicht, erst bei 16,8° begannen die Intermittenzen, deren Intensitäten folgende waren (Skalenteile pro 10 Sek.): 60, 30, 18, 22, 12. Auffallend ist die starke Ionisierung beim ersten kräftigen Leuchten. — Bei fallender Temperatur verläuft der Übergang vom kontinuierlichen zum periodischen Leuchten ebenso. Die kontinuierliche Ionisierung endigte unterhalb 16°, und in Abständen von etwa je 20 Sek. erfolgten 20 bis 50 Sek. dauernde Stöße, die mit abnehmender Temperatur kürzer wurden. In folgender Tabelle ist in der 2. Spalte die Gesamtdauer jeder Periode angegeben (Elektrometer dauernd enterdet), in der 4. Spalte die daraus berechnete Aufladung in 10 Sek.

Tabelle 5

	Skalenteile pro Periode	Dauer der Ladung (Sek.)	Temperatur ° C	Skalenteile pro 10 Sek.
kontinuierliches Leuchten	26	10	16,8	26
	11	10	16,0	11
periodisches Leuchten	44	15	15,5	30
	38	20	—	19
	110	50	—	22
	43	50	—	8,6
	50	30	14,6	17

Die Intensität während einer Periode beträgt bei gleicher Temperatur (16°) das Dreifache wie zu Ende des voraufgehenden kontinuierlichen Leuchtens. Bei weiter fallender Temperatur sind zwar die während einer Periode erzeugten Ionenmengen annähernd dieselben, zum Teil sogar größer, aber ihre Erzeugung erfordert längere Zeit, so daß die Intensitäten abnehmen, doch noch bei 14,6° beträgt sie fast das Doppelte der letzten kontinuierlichen Ladung, erst bei 13° stimmt sie mit jener überein.

Es läßt sich also an Hand der Ionisierung deutlich verfolgen, wie die intermittierende Oxydation intensiver erfolgt als die benachbarte kontinuierliche. Die Erklärung hierfür ist in der Bildung eines Suboxyds zu sehen, die in den Pausen zwischen den einzelnen Perioden vonstatten geht. Die damit verbundene Temperatursteigerung ermöglicht seine Oxydation zum Pentoxyd. Erst, wenn die ausreichende Menge an Oxyd aufgespeichert ist, erfolgt seine plötzliche Oxydation und die pro Zeiteinheit oxydierte Menge ist infolgedessen größer. Die starke anfängliche Ladung von 60 Skalenteilen im zuerst erwähnten Falle rührt von einer Oxydmenge her, die infolge mehrere Tage dauernder Trocknung sehr kräftig ausgebildet war.[1]) Höchstwahrscheinlich handelt es sich um Bildung von Phosphortrioxydschichten; die Bildungswärme ergibt sich folgendermaßen: $2[P] + \frac{3}{2}[O_2] = P_2O_3 + 74{,}8$ Kal. Das sogenannte Suboxyd P_4O existiert nicht, sondern ist ein verunreinigtes Gemisch von Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ und sehr fein verteiltem roten Phosphor.

Auch das Auslöschen des Phosphors, wenn er schnell hin und her bewegt wird, oder ein Luftstrom auf ihn gerichtet wird, ist ebenfalls mit der Bildung hemmender Schichten verbunden. In trockener Luft endigt das Leuchten bei höherer Temperatur als in feuchter Luft infolge der bekannten Förderung der Oxydation durch mäßigen Wasserdampfgehalt.

1. Über den oberen Grenzdruck der Oxydation

Einige Bemerkungen seien noch hinzugefügt über den oberen Grenzdruck, bei welchem die Oxydation zum Stillstand

1) Vgl. auch J. H. van't Hoff, Chemische Dynamik, Leipzig 1896, S. 87.

kommt. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 At. findet sie wie oben erwähnt, nicht mehr statt. Es dürfte sich hier wohl nur um eine scheinbare Abweichung vom Massenwirkungsgesetz in einer vorläufig noch nicht durchsichtigen Weise handeln. An der Grenze des Leuchtbeginns tritt ebenfalls das periodische Leuchten auf. Die naheliegende Annahme, daß es ebenfalls durch Schichtbildung bewirkt werde, welche kürzlich noch von Weiser und Garrison[1]) ausführlich diskutiert wurde, kommt nicht in Betracht, weil der Phosphordampf sich im Sauerstoff von 1 At. konserviert, ohne zu oxydieren, wie Centnerszwer[2]) und Hans Schmidt[3]) überzeugend nachwiesen. Die Verdampfung wird nicht beeinträchtigt. Es dürfte sich demnach um eine unbekannte spezifische Wirkung der Sauerstoffmoleküle handeln. Auch Phosphortrioxyd zeigt dieselbe Anomalie. Ebenfalls ist bekannt, daß einige andere Reaktionen einen bestimmten günstigen Sauerstoffdruck bevorzugen; so soll eine Mischung von Siliciumwasserstoff und Sauerstoff bei vermindertem Drucke entflammen. Auch einzelne Bakterien bevorzugen einen bestimmten Druck von gelöstem Sauerstoff.

Es sei noch bemerkt, daß die Oxydation zu Phosphorpentoxyd nach allem Bekannten stets mit Leuchten verbunden ist. Rayleigh gibt an, daß bei gegebenem Druck und bestimmter Temperatur die langsame Oxydation ohne Leuchterscheinung vonstatten geht, und zwar nicht an der Phosphoroberfläche, sondern in der Gasatmosphäre zwischen Phosphordampf und Sauerstoff.[4])

IV. Über Mehrfachladung und den Einfluß der Ladung auf die Anlagerung

Wir hatten oben festgestellt, daß die hohen Beweglichkeiten der negativen Ionen auf ihre mehrfache Ladung zurückzuführen sind. Es hatte sich gezeigt, daß derart hohe Beweglichkeiten nicht ausschließlich vorhanden sind, oft stimmen sie überein mit denen der positiven Ionen. Das Folgende

---

1) H. B. Weiser und A. Garrison, Journ. Phys. Chem. 25. S. 61. 1928; Ian, Houston, Texas Dep. of Chem.

2) M. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. 85. S. 99. 1913.

3) Hans Schmidt, Phys Ztschr. 14. S. 120. 1913.

4) Lord Rayleigh, Proc. Royal Soc. Ser. A. 106. S. 1. 1924.

klärt den zeitweiligen Unterschied der Beweglichkeiten und die Bedingungen ihres Zustandekommens weiter auf. Dabei ist es möglich, die wichtige Frage nach einem etwa vorhandenen Einflusse der Ladung auf die angelagerte Masse zu beantworten. Ihre Kenntnis ist in allen Fällen, in denen mehrfach geladene Ionen vorliegen, von großer Bedeutung.

Um zunächst einen Einblick in das Zustandekommen der verschiedenen Ladungen zu geben, sei die Kurve Fig. 9 erläutert. Es fiel bei Messungen mit dem radialen Kondensator wiederholt auf, daß bei gleicher angelegter Spannung der Ausschlag des Elektrometers bei zwei, im Abstande von 1 Minute

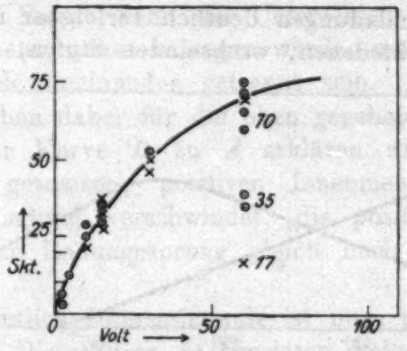


Fig. 9

aufeinanderfolgenden Messungen plötzlich ganz erheblich verschieden war. Anfangs schien es, als sei dies auf Schwankungen zurückzuführen, welche die Feuchtigkeit hervorrief. Aber auch in getrockneter Luft wechselte die Ladung auffallend stark. Dies deutete zweifellos auf eine Besonderheit hin. Der Schwankungsbereich in Luft von mittlerer Feuchtigkeit, der etwa 10 Skalenteile beträgt (Temperatur 20°), geht aus Fig. 9 hervor. Im Falle der Sättigung, bei 60 Volt betragen die Ladungen z. T. ganz bedeutend weniger, als der oberen Kurve entspricht. Bei aufeinanderfolgenden Messungen sank die negative Ladung von 70 auf 35 Skalenteile, genau die Hälfte; die positive Ladung betrug sogar nur 17 Skalenteile, gerade $^1/_4$ des vordem erhaltenen Wertes. Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ist im folgenden zu suchen. Bei konstant bleibender Ionengröße könnte entweder die Zahl der

Ionen auf die Hälfte usw. sinken oder es würde die Ladung jedes Ions bei konstant bleibender Ionenzahl sich ändern. Tatsächlich wirken beide Effekte mit in einer Weise, die wir vorläufig folgendermaßen beschreiben wollen. Es handelt sich um plötzlich erfolgende Umladungen der gesamten Ionenmenge derart, daß die n-fache Ladung jedes Ions z. B. das $^1/_2 n$-, $^1/_3 n$- oder $2n$-, $3n$-fache usw. annimmt. Derartige Sprünge der gesamten Ladung werden durch geringe Änderungen der Temperatur veranlaßt; es genügen Differenzen von weniger als ein Grad, die mit der benutzten Anordnung nicht ausgeschlossen werden konnten. Dies deutet auf die Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produkts hin. Wie an Hand der beobachteten Umladungen deutlich verfolgbar ist, erfolgt der Zerfall in verschiedenen, wechselnden Stufen, wobei zunächst

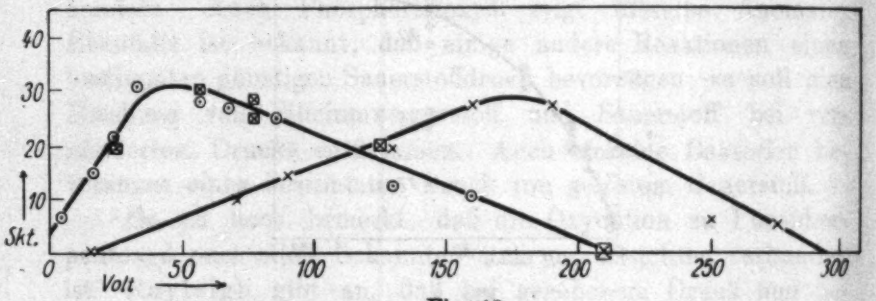


Fig. 10

die Ladung jedes einzelnen Ions, aber auch ihre Zahl sich ändern kann. Dabei ist charakteristisch, daß die gesamte Ionenmenge mindestens in strömender Luft von einer solchen Ladungsänderung im Laufe weniger Sekunden bis zu einigen Minuten ergriffen wird.

Die Fig. 10 verdeutlicht den Effekt noch besonders. Die Messung erfolgte in getrockneter Luft. Der Abstand des Doppelkondensators vom Phosphor betrug 60 cm, das maximale Ionenalter 5 Sek., die Temperatur 20°. Die Kurven wurden in der Weise erhalten, daß zunächst die negative Ladung (⊙) längs Kurve *A* bei steigender Spannung verfolgt wurde, danach die positive Ladung (×), die nicht mit jener Kurve sich deckte, sondern längs der Kurve *B* sich vollzog. Nachdem der letzte Punkt bei 276 Volt mit 5 Skalenteilen gemessen war, wurde nochmals bei 76 Volt korrigiert, aber statt der erwarteten

12 Skalenteile, betrug die Aufladung mehr als das Doppelte, 28 Skalenteile. In der Figur sind die weiter folgenden Messungen der positiven Ladung mit ⊠ bezeichnet. Es zeigte sich, daß die gesamte positive Aufladung nun mit guter Genauigkeit längs der Kurve *A*, übereinstimmend mit der negativen Ladung, sich erstreckte.

Die getrennten Kurven sind auf Grund obiger Überlegung auf verschiedene Ladung beider Ionenarten zurückzuführen; denn gesetzt den Fall, die Masse des Ions sei unabhängig von seiner Ladung, so ist, da die Beweglichkeit in diesem Falle proportional der Ladung, die zur völligen Entladung der betreffenden Größe erforderliche Spannung verkehrt proportional der Ladung. Selbst wenn der Unterschied der Ionenladung nur ein Elementarquant betragen würde, müßten die Kurven schon deutlich voneinander getrennt sein. Die vorliegenden Kurven sprechen daher für die oben gegebene Deutung. Den Übergang der Kurve *B* zu *A* erklären wir als eine Umladung der gesamten, positiven Ionenmenge. Die unterschiedliche Ladung verschwindet, die positiven Ionen sind nach erfolgtem Ladungssprung gleich hoch geladen wie die negativen.

Das eigentlich Interessierende ist nun, nachdem wir den Vorgang der Dissoziation in Umrissen festgelegt haben, die Ermittlung der Zahl der Elementarquanten, mit denen je ein negatives bzw. positives Ion geladen ist, die sprunghafte Änderung dieser Zahl, oder zumindest das Verhältnis der unterschiedlichen Ionenladung. Letzteres läßt sich im vorliegenden Falle am ehesten ermitteln.

Wir machen zunächst die Annahme, daß die Ionengröße unabhängig von seiner Ladung sei. Unter dieser Voraussetzung wäre die Größenverteilung beider Ionenarten dieselbe, und der verschiedene Kurvenlauf wäre lediglich durch die verschiedene Ladung bedingt. Für die Lage der Maxima der Kurven gilt dann folgendes. Das Maximum von *A* liegt bei 40—45 Volt, jenes von *B* bei 175 Volt im Mittel, beträgt also auffallend genau das Vierfache des bei *A* liegenden Maximums und daraus schließen wir, daß ein negatives Ion die vierfache Ladung von dem des positiven, der Kurve *B* zugehörigen Ions ausmacht. Dementsprechend bestand der Ladungssprung der

positiven Ionen im Anwachsen jeder einzelnen Ladung auf den vierfachen Betrag.

Für die Richtigkeit dieser Überlegung gilt allerdings, daß die obige Annahme über die Unabhängigkeit der angelagerten Masse von der Ladung für das Maximum der Kurve auch Gültigkeit hat. Nun ist es aber sehr fraglich, ob die Ladung das Wachstum der Ionen nicht beeinflußt. Daß ein derartiger Einfluß zu erwarten ist, ist sogar wahrscheinlich. Die Tatsache, daß die Ionen geradezu bestrebt sind, sich mit angelagerter Masse zu umgeben, wie aus dem oben mitgeteilten Wachstum der größten Ionen hervorgeht, spricht dafür. Die Ladung dürfte eine die Vereinigung befördernde Nähewirkung auf die leitenden Kerne ausüben. Man würde danach annehmen, daß die Größenverteilung der Ionen nicht mit jener der neutralen Kerne identisch zu sein braucht. Die von S. Sachs nach der Kondensationsmethode bestimmten Kerndurchmesser von max. $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm, im Mittel $7 \cdot 10^{-7}$ cm, reichen nicht an die größten bei künstlicher Kernbildung in Luft gemessenen Größen von bedeutend mehr als 10^{-6} cm heran.[1])

Nun liegt bereits ein Resultat auf experimenteller Grundlage über diese Frage vor. Franck und Westphal[2]) machen die Aussage, daß die doppelte Ladung die doppelte Masse anlagere. Aus dem Unterschiede der Diffusionskoeffizienten bei intensiver Filterung der ionenhaltigen Luft schlossen sie analog Townsend, daß 9 Proz. der durch Röntgenstrahlen erzeugten positiven Ionen doppelt geladen seien; ihre Beweglichkeit wurde mit jener der einfach geladenen Ionen übereinstimmend gefunden. Sieht man zunächst ab von der Frage, ob die beobachtete Abnahme des Diffusionskoeffizienten wirklich auf das Vorhandensein doppelt geladener Ionen zurückzuführen ist, so würde gleichwohl der Schluß, daß die doppelte Ladung auch die doppelte Masse anlagere, auf Grund der experimentellen Ergebnisse Francks und Westphals nicht bindend sein können. Denn bei doppelter Ladung und gleicher Beweglichkeit, die man in obigem Falle zu etwa 1,5 cm/sec ansetzen

1) S. Sachs, Ann. d. Phys. 34. S. 469. 1911.

2) J. Franck und W. Westphal, Ber. Dtsch. Phys. Ges. 11. S. 154. 1909.

kann, würde mehr als doppelte Masse (etwa 2,3-fache Masse) für ein doppelt geladenes Ion sich ergeben. Sie würde bei geringerer Beweglichkeit, welche oben nicht ausgeschlossen scheint, von etwa 0,5 cm/sec, entsprechend Ionenradien von 10^{-7} cm, leicht das Drei- bis Vierfache der Masse des einfach geladenen Ions ausmachen[1]), wäre demnach mit der jeweiligen Beweglichkeit variabel. Daraus ersieht man deutlich, daß ein Anwachsen der Masse auf den doppelten Betrag aus den experimentellen Daten obiger Autoren schwerlich gefolgert werden kann. Auch der experimentelle Befund, daß kein Unterschied der Beweglichkeiten beider Ionenarten vorhanden war, läßt sich mit der Annahme doppelt geladener Ionen schwerlich vereinigen. Denn bei einfacher Massenproportionalität übertrifft die Beweglichkeit des doppelt geladenen jene des einfachen Ions. Sie würde in obigem Falle 1,8 cm/sec statt 1,5 cm/sec des für das einfach geladene Ion anzusetzenden Wertes betragen.[2])

Es ist nun aber möglich, aus der vorliegenden Kurve Fig. 10 näheres über einen Einfluß der Ladung auf die Masse auszusagen. Entsprechend dem oben festgesetzten Ladungsverhältnis und auch mit Rücksicht auf die zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderliche hohe Energie machen wir die naheliegendste Annahme, daß die negativen Ionen der Kurve *A* mit 4, die positiven Ionen der Kurve *B* mit 1 Elementarquant beladen seien. Die in solchem Falle sich ergebenden Massen der größten im Gemisch vorhandenen Ionen sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

Tabelle 6

Kurve	Quanten	$R \cdot 10^6$ cm	Verhältnis der Massen	äußerste Grenzen
A	4	2,80	$\frac{22}{4,9} = 4,5$	4,8
B	1	1,7		4,0

1) Die oben genau resultierende Masse läßt sich nicht angeben, da kein Zahlenwert für die vorhandene Beweglichkeit mitgeteilt wird. — Auch bei Beweglichkeiten von 10^{-3} cm/sec würden bei Annahme konstanter Beweglichkeit die 2,5—3-fache Masse resultieren.

2) Bei vierfacher Ladung würde die Beweglichkeit das 2,5-fache jener des einfach geladenen Ions betragen.

Das Verhältnis der Massen beider Ionenarten beträgt annähernd das Vierfache. Die Genauigkeit der Messung geht aus den in der Tabelle angegebenen Grenzen hervor. Die Beobachtungen liegen am Kurvenabstieg wenig dicht, besonders ist der Schnitt in Nähe von 300 Volt zwischen 280—310 Volt variabel. Die angelagerte Masse nimmt nach obigem Ergebnis proportional mit der Ladung des Ions zu. Würde man von der Annahme ausgehen, daß 8 bzw. 2 Elementarquanten vorlägen, so würde das Massenverhältnis im Mittel 4,6, mit den Grenzen 5,2 und 4,1, betragen.[1]) Auch in diesem Falle wäre annähernde Proportionalität vorhanden. Doch kommt diese Möglichkeit, wie im II. Teil auseinandergesetzt wird, nicht in Betracht. Es ist lediglich auf die für die Ermittlung einer solchen Massenproportionalität besonders günstigen Verhältnisse hinsichtlich konstanten Verhaltens von Temperatur, Feuchtigkeit, Lebensalter der Ionen, Konzentration und Wachstumsgeschwindigkeit der Kerngrößen im Falle der Phosphorionen zurückzuführen, daß obige Beziehung so quantitativ durchsichtig wird.

Scheinbar steht das erhaltene Resultat im Widerspruch zu der Annahme, welche oben für die Ermittlung des Ladungsverhältnisses zugrunde gelegt wurde, daß die Masse unabhängig von der Ladung sei. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Anlagerung der neutralen Kerne Zeit erfordert und kurz nach Erzeugung der Ionen ein Massenunterschied auch bei verschiedener Ladung kaum bemerkbar hervortreten kann. Je größer die Konzentration und Größe der Kerne, bzw. die Zahl der günstigen Stöße der Ionen mit den Kernen, um so eher wird ein solcher Unterschied hervortreten. Da, wie bemerkt, obige Messung in getrockneter Luft erfolgte, war die Kernkonzentration gering. Daher macht sich bei der im Maximum der Kurve entladenen Größe noch kein Massenunterschied bemerkbar. Die dem Maxima zugehörigen Beweglichkeiten betragen, bezogen auf ein Elementarquant, $3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, entsprechend einem Radius von $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Das Ionenalter be-

1) Von der Wiedergabe der im Berichte (a. a. O.) noch mitgeteilten Daten wird abgesehen, weil ihre Genauigkeit gering ist (20 Proz.). Bei obigen Messungen kommt es darauf an, den günstigen Moment der Umladung in ausreichendem Maße zu verfolgen.

trägt 2 sec. Es ist bedeutend kürzer als jenes der größten vorhandenen Ionen (5 Sek).

Es ist also ein für die Deutung der obigen Kurve besonders günstiger Umstand, daß der Einfluß der Ladung erst bei den größten vorhandenen Ionen deutlich zutage tritt. Aber auch diese sind noch im Wachsen begriffen, erst bei Radien von $4 \cdot 10^{-6}$ cm ab erfolgt die Anlagerung langsamer. Möglicherweise ist darauf die teilweise Abweichung von der genauen Massenproportionalität zurückzuführen.

Andererseits spricht ihr Nachweis, welcher ohne weiteres verständlich erscheint, unter Zugrundelegung obiger Ladungen auch für die richtige Wahl der Elementarquanten beider Ionenarten. Wir werden im folgenden und besonders im II. Teil dieser Arbeit weitere Anhaltspunkte auf verschiedenen Wegen für die Zahl der Elementarquanten gewinnen, welche bei den einzelnen Umladungen in Betracht kommen, mag auch in der oben getroffenen Festsetzung zunächst eine gewisse Willkür gesehen werden.[1])

Unter Zugrundelegung der erhaltenen Ergebnisse wollen wir die Frage behandeln, welche Ladung den oben nachgewiesenen, hohen Beweglichkeiten der kleinsten, negativen Ionen zukommt. Im Falle vierfacher Ladung stimmen die Radien noch bei $t = 6$ Sek. mit den positiven Größen überein, bei $t = 16$ Sek. beträgt der Radius $3 \cdot 10^{-7}$ cm, während jener des positiven Ions $2 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt, wie aus Fig. 11 hervorgeht. Die Masse des negativen Ions würde demnach das 3,4fache jener des positiven Ions ausmachen. Der oben konstatierte Umstand, daß das Sichtbarwerden des Ladungseinflusses, je nach Feuchtigkeit und Kernkonzentration mehr oder weniger Zeit beansprucht, macht sich hier ebenfalls sehr deutlich be-

1) Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nimmt nach Lenard und Ramsauer (Heidelberger Akademie 32. S. 22. 1910) die Ionenzahl stärker als proportional der Lichtintensität zu. Schwaches Licht erzeugt nur kleine Ionen, ihre Größen wachsen mit steigender Lichtintensität regelmäßig an, die Diffusion der Ionen wird dadurch verringert. Auf Grund obigen Resultats scheint dies verständlicher, da mit wachsender Kernzahl auch die angelagerte Zahl der neutralen Kerne wachsen muß. Die Größen der Ionen sind demnach nicht identisch mit den Größen der neutralen Kerne; nach beendeter Anlagerung übertreffen die Ionengrößen die Größen der Kerne.

merkbar. Die Messung erfolgte nämlich in feuchter Luft. Der Massenunterschied tritt daher ganz bedeutend eher zutage als in dem obigen Falle, wenn auch noch unvollständig bei $t = 16$ Sek., wobei das zugehörige Ionenalter etwa 0,3 Sek. beträgt und es ist auch erklärlich, daß bei $t = 6$ Sek. noch keine Andeutung vorhanden ist. — Im Falle sechsfacher Ladung ergeben sich Größen wie sie aus Fig. 11 hervorgehen. Bei $t = 16$ Sek. beträgt das Massenverhältnis das 5,4fache, wobei für die Massenausbildung die analogen Überlegungen

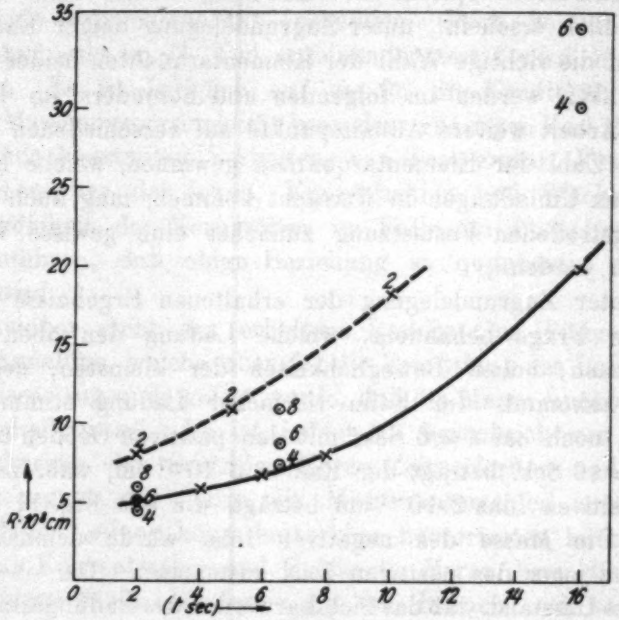


Fig. 11

gelten. Auch bei $t = 6$ sec macht sich bereits ein Einfluß der Ladung bemerkbar. — Die Möglichkeit, daß höhere Ladung vorliegen könnte, müssen wir aus Gründen, welche erst im folgenden II. Teil dieser Arbeit besprochen werden können, ausschließen.

Die Annahme, daß die positiven Ionen einfach geladen seien, erscheint berechtigt, wie sich noch in folgender Weise zeigen läßt. Im Falle zweifacher Ladung nämlich überträfe ihre Größe (vgl. die in Fig. 11 eingezeichneten Punkte) bei $t = 2$ bzw. 6 sec sogar jene der negativen Ionen, wenn diese achtfach geladen wären. Eine solche Massenbeziehung stände

aber in völligem Widerspruch zu dem obigen Resultat über den Ladungseinfluß und wäre auch sonst in keiner Weise verständlich. Der Schluß, daß die positiven Ionen einfach geladen sind, wird zwingend, wenn wir im II. Teil zeigen, daß höchstens achtfach geladene Ionen erzeugt werden können.

Schließlich sei nochmals darauf hingewiesen, daß die gemachten Annahmen über die Zahl der Elementarquanten in gutem Einklang mit den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Beobachtungen und den daraus gezogenen Schlüssen stehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Die von Bloch und Harms ausgeführte Bestimmung der Beweglichkeiten der größten vorhandenen Ionen wird mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt. Der Entstehungsort der größten Ionen liegt unmittelbar am oxydierenden Phosphor. Eine Verschiedenheit der Beweglichkeiten beider Ionenarten wird zunächst nicht konstatiert. Die gemessenen Werte schwanken zum Teil erheblich und fallen bei gleichem Ionenalter vielfach größer als die von Harms bestimmten Werte aus, was auf den wechselnden Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Das Wachstum der Ionen mit zunehmendem Alter ist deutlich verfolgbar. Eine exakte obere Größengrenze existiert nicht. Die maximalen Radien betragen bei dem Alter von 8 Sekunden 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm bei Annahme einfacher Ladungen. Bei Temperaturen oberhalb 20° macht sich deutlich Abnahme der angelagerten Masse bemerkbar.

Die Messung der Größenverteilung mit dem Doppelkondensator hatte ergeben, daß ein kontinuierlicher Bereich von Ionengrößen vorliegt. Daraus geht hervor, daß der Entstehungsort der Ionen nur teilweise am Phosphor liegen kann, sondern großenteils im Luftstrome längs des Rohres, wie aus der Wachstumsgeschwindigkeit der großen Ionen hervorgeht. Die Messung der kleinsten, bei verschiedenem Alter vorhandenen Beweglichkeiten bestätigt obige Annahme. Maßgebend für das allmähliche Entstehen der Ionen im Luftstrome sind geringe Temperaturdifferenzen. Mit zunehmendem Ionenalter läßt sich die Abnahme der Beweglichkeit des positiven Ions von 1 cm pro sec auf 0,15 cm pro sec verfolgen. Dabei zeigt

sich, daß unter günstigen Umständen die Beweglichkeit des negativen Ions bedeutend größer ausfallen kann als jene des positiven Ions. Sie beträgt maximal etwa 6 cm pro sec, nimmt mit wachsendem Alter schnell ab und kommt bei hohem Alter dem für die positiven Ionen gefundenen Werte nahe. Mit Rücksicht auf die anderweitig vorliegenden Kenntnisse über unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit beider Ionenarten bleibt nur der Schluß übrig, daß die negativen Ionen mehrfach geladen sind. Die Größen der positiven Ionen wachsen bei Annahme einfacher Ladung von $5 \cdot 10^{-8}$ cm mit zunehmendem Alter an. Über die Größen der negativen Ionen vergleiche Abschnitt IV.

II. Wie bekannt, findet durch Quarz und Gips hindurch keine Ionenbildung statt. Der experimentelle Befund von W. E. Downey, daß Phosphor durch Flußpat hindurch die Luft ionisiere, läßt sich nicht bestätigen. Aus den sonstigen vorliegenden experimentellen Daten über die Ionisierung von Luft durch Quarz und Flußpat hindurch würde zu entnehmen sein, daß keine Lumineszenz im Gebiet von 2000—1200° Å. verhanden ist.

Es läßt sich auch auf andere Weise zeigen, daß kein lichtelektrischer Effekt in Frage kommt. Werden die Oxydationsprodukte von hoher zu niederer Temperatur (von 40° auf 20°C) überführt, so findet in der Nähe von 20° in einer Entfernung von 20 bis 30 cm vom Phosphor sehr kräftige Ionenbildung statt, welche die am Orte des Phosphors vorhandene Intensität um ein Vielfaches übertrifft (vgl. Abschnitt I).

III. Der Wasserdampf beeinflußt den Oxydationsverlauf, wie bekannt, entscheidend. Nach Russell ist die Oxydationsgeschwindigkeit am größten bei Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Ionenmengen erreichen in diesem Falle ebenfalls einen Maximalwert, die vorhandene Zahl der Wassermoleküle beträgt 10^{14} bis 10^{15} pro ccm. Das Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten auf der Oberfläche des Phosphors verursacht in erster Linie die Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit und der Ionenausbeuten. Es bestätigt sich, daß bei äußerster Trocknung die Ionenmenge bis zum gänzlichen Verschwinden abnimmt. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß auch ohne Vorhandensein von Wasserdampf die

Oxydation erfolgen kann. Im übrigen übt der Wasserdampf eine katalytische Wirkung auf die Oxydation aus.

Es wird durch Vergleich der Ionenmengen bei kontinuierlichem und periodischem Leuchten nachgewiesen, daß getrockneter Phosphor im Dunkeln eine Oxydschicht bildet. Bei gleicher Temperatur beträgt die Intensität der Ionisation während einer Periode mehr als das Dreifache von derjenigen bei kontinuierlichem Leuchten. Dies wird in dem Sinne gedeutet, daß im Dunkeln ein Oxyd, wahrscheinlich Phosphortrioxyd, sich aufspeichert, welches bei genügender lokaler Temperaturerhöhung plötzlich unter Leuchten zu Phosphorpentoxyd oxydiert.

IV. Die oben bemerkte große Beweglichkeit der negativen Ionen wurde auf ihre mehrfache Ladung zurückgeführt. In folgendem werden weitere Einzelheiten über das Zustandekommen unterschiedlicher, mehrfacher Ladung mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Ladung der erzeugten Ionenmengen infolge geringer Temperatureinflüsse in ganzzahliger Weise sich ändert, veranlaßt durch sprunghafte Änderungen der Ladung jedes einzelnen Ions, wovon plötzlich die gesamte Ionenmenge ergriffen wird. Daraus wird auf Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produktes geschlossen, worauf auch der Umstand hinweist, daß die negativen Ionen vorwiegend mehrfach, die positiven Ionen vorwiegend einfach geladen auftreten. Bei Annahme einfacher Ladung für die positiven Ionen sind die negativen Ionen vier- bzw. sechsfach geladen, die positiven Ionen werden maximal vierfach geladen nachgewiesen. Aus dem folgenden II. Teil werden die Gründe genügend ersichtlich, welche die getroffene Wahl der Zahl der Elementarquanten rechtfertigen.

Die angelagerte Masse eines Ions nimmt, wie experimentell sich ergibt, proportional seiner Ladung zu. Dies bedeutet, daß eine anziehende Nähewirkung der Ionenladung auf neutrale, leitende Kerne vorhanden ist. Der Anlagerungsprozeß vollzieht sich entsprechend der Konzentration der neutralen Kerne allmählich, in feuchter Luft schneller als in getrockneter Luft.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, Februar 1927.

(Eingegangen 21. Februar 1927)

2. *Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen;*

von Ernst Brüche

(Fortsetzung und Schluß)

Inhalt: Meßziel. — I. Meßmethode: 1. Die magnetische Kreismethode; 2. Schwierigkeiten der magnetischen Methode infolge der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß; 3. Benutzung der Änderung der Verteilungskurven zu qualitativen Aussagen über den Charakter der Querschnittskurve; 4. Gesamte Versuchsanordnung. — II. Meßergebnisse: 5. Quantitative Querschnittskurve durch Messung mit zwei Käfigen bis zur unteren Grenze der Methode, 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$; 6. Qualitativer Vorstoß bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ durch Folgerungen aus der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß; 7. Genaue Verfolgung der Querschnittskurve bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ hinunter durch Messungen mit einem Käfig; 8. Zusammenfassung des Versuchsmaterials; 9. Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur. — Zusammenfassung.

Meßziel

In dem ersten Teil dieser Arbeit[1]) hatte ich die Querschnittskurven von Wasserstoff und Stickstoff mitgeteilt, wie ich sie mit einer Anordnung erhalten hatte, die der von Hrn. Lenard[2]) bzw. der von Hrn. H. F. Mayer[3]) angewandten ähnlich war. Diesen Anordnungen ist im Gegensatz zu der magnetischen von Hrn. Ramsauer[4]) die *geradlinige* Strahlführung eigentümlich.[5])

1) E. Brüche, Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926. *Im folgenden wird diese Arbeit kurz als „Ann. I" bezeichnet.*

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.

3) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

4) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

5) Hingewiesen sei auch auf die kürzlich von Hrn. Rusch angegebene longitudinal-magnetische Methode (M. Rusch, Ann. d. Phys. 80. S. 707. 1926). Es erübrigt sich, in diesem Zusammenhange auf die neue Methode genauer einzugehen, da mit ihr erst einige Probemessungen ausgeführt worden sind.

Speziell bei meiner Anordnung durchquerte ein durch eine Reihe Kreisblenden von 2 mm Durchmesser definierter Elektronenstrahl einen ~ 36 mm tiefen Durchgangskäfig und gelangte dann in den Auffangkäfig. Aus der Intensität, welche beim Anschalten beider Käfige (Anfangsintensität) und der, welche beim Anschalten des hinteren Käfigs allein (Endintensität) gemessen wurde, wurde der Querschnitt nach dem Lenardschen Absorptionsgesetz errechnet. Die erhaltenen Querschnittskurven für Wasserstoff und Stickstoff zeigten beide ein Maximum unter $2\sqrt{\text{Volt}}$. Stickstoff zeigte noch ein zweites sehr flaches Maximum bei $\sim 4{,}2\sqrt{\text{Volt}}$.

Diese Ergebnisse standen mit einem Teil der älteren Messungen in erheblichem Widerspruch.[1]) Es war daher, wie es auch schon in „Ann. I" erwähnt wurde[2]), in Aussicht genommen worden, diese Ergebnisse mit der bekannten magnetischen Methode Hrn. Ramsauers nachzuprüfen und die Kurven — was bisher nicht gelungen war — auch unterhalb $2\sqrt{\text{Volt}}$ quantitativ festzulegen. Über die so erzielten Resultate soll in dieser Arbeit berichtet werden.

Das Ziel der Untersuchung sei nochmals im einzelnen präzisiert[3]):

1. Nachprüfung des *allgemeinen Kurvenverlaufs* wegen prinzipieller Unterschiede zwischen Hrn. Mayers und meinen Kurven.

2. Nachprüfung der *Absoluthöhe* der Kurven bei Geschwindigkeiten über $2\sqrt{\text{Volt}}$ wegen gewisser Differenzen in der Höhenlage meiner Kurven gegenüber den von Hrn. Brode[4]) nach einer vereinfachten magnetischen Methode ermittelten Teilen der Wasserstoff- und Stickstoffkurve.

3. Genauere Untersuchung des *Anfangsverlaufs* zwischen 2 und $1\sqrt{\text{Volt}}$, bei welchem die von mir benutzte Methode bei beiden Gasen ein Querschnittsmaximum — jedoch nur qualitativ — gegeben hatte.

---

1) Vgl. Literaturübersicht „Ann. I", Abschnitt 10, S. 561.

2) „Ann. I", S. 538. Anm. 3.

3) Außerdem liefern die magnetischen Messungen im transversalen Magnetfeld Material zu der von Hrn. Rusch aufgeworfenen Frage (a. a. O.).

4) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

Ganz allgemein ist zu bemerken, daß die nach den verschiedenen Methoden gemessenen Kurven prinzipiell durchaus nicht identisch sind. So bestand z. B. das Ziel der Ramsauerschen Arbeit von 1921[1]) direkt darin, die Unterschiede zwischen dem absorbierenden Querschnitt in der Lenardschen Definition und dem gesamten wirksamen Querschnitt (Wirkungsquerschnitt) festzustellen. Es scheint jedoch nach den bisherigen Messungen innerhalb der Versuchsfehler Kurvengleichheit zu bestehen, zum mindesten ist der Kurvencharakter in beiden Fällen der gleiche.

Bei den ersten Untersuchungen vorliegender Arbeit zeigte sich, daß die Schwierigkeiten bei der quantitativen Verfolgung der Querschnittskurve ins Gebiet unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ über Erwarten groß wurden. Es war daher notwendig, die magnetische Methode in besonderen, sonst ungebräuchlichen Formen zu benutzen, die zu diesem Zweck ausgearbeitet wurden.

I. Meßmethode

1. Die magnetische Kreismethode

Es gelingt ohne allzu große Schwierigkeit, einen Elektronenstrahl dadurch in seiner *Richtung* zu definieren, daß man ihn durch eine Anzahl Blenden schickt, wie ich es z. B. in „Ann. I" getan hatte. Anders ist es mit der Geschwindigkeit des Strahls, indem man bei der geradlinigen Strahlführung auf die natürliche Geschwindigkeitsvariation von etwa 1 Volt, wie sie bei der licht- oder glühelektrischen Emission vorhanden ist, angewiesen ist. Bei hohen Strahlgeschwindigkeiten (20 Volt), die durch Anwendung hoher Beschleunigungsfelder erzielt werden, ist diese natürliche Verteilung der wirklichen Strahlgeschwindigkeiten um den Mittelwert prozentual gering. Je weiter man jedoch zu kleinen Geschwindigkeiten kommt, um so verwaschener wird die Strahlgeschwindigkeit und um so ungenauer werden dadurch die mit solchen Strahlen gemessenen Querschnittswerte, namentlich wenn es sich darum handelt, Maxima von geringer Geschwindigkeitsbreite quantitativ festzulegen.

Die Unabhängigkeit von dieser anfänglichen Geschwindigkeitsvariation läßt sich herab bis zu den kleinsten Geschwindig-

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921; im besonderen S. 515, 516.

keiten, wie es Hr. Ramsauer[1]) gezeigt hat, durch Anwendung eines zu den Elektronenbahnen senkrechten magnetischen Feldes erzielen. Zu diesem Zwecke werden die Elektronen gewünschter Geschwindigkeit aus der natürlichen Geschwindigkeitsverteilung mittels des geeignet gewählten magnetischen Feldes in einen Kreis gebogen, der durch Blenden festgelegt ist. Auch hier tritt eine Geschwindigkeitsvariation auf, welche aber nur durch die Breite der Blenden bedingt ist und mit diesen prinzipiell beliebig klein gemacht werden kann.

Diese magnetische Methode hat für die Querschnittsmessung noch den weiteren Vorteil, daß alle irgendwie in ihrer Bahn durch Gasmoleküle beeinflußten Elektronen aus dem Strahl sofort ausgeschieden werden, und daß so eine sehr klare Definition des zu Messenden im Sinne des von Hrn. Ramsauer eingeführten Wirkungsquerschnitts möglich ist.

Zur quantitativen Querschnittsmessung ist diese Methode bisher in zwei verschiedenen Ausführungsformen verwandt worden.

Bei der ersten ursprünglichen Ausführungsform[1]) sind die beiden Käfige *nebeneinander* angeordnet und die Elektronen haben demzufolge zwei getrennte Kreiswege mit verschiedenen Krümmungsradien, aber gleicher Ausgangsrichtung von der Zinkplatte aus zu durchlaufen, denen zwei verschiedene Magnetfeldstromstärken entsprechen. Bei der zweiten späteren Ausführungsform[2]) sind die beiden Käfige *hintereinander* angeordnet, so daß der Bahnradius für beide Käfige der gleiche und damit auch die Magnetfeldstromstärke prinzipiell die gleiche ist.

Ein Meßkästchen der zuletzt genannten Anordnung — und zwar das von mir in dieser Arbeit benutzte, das später noch ausführlicher beschrieben werden wird — ist in Fig. 1 dargestellt worden. Z stellt die Zinkplatte dar, die in Richtung des Pfeiles durch einen Schlitz in der äußeren Hülle mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Zwischen dieser Platte und der ersten Blende S_1 wird beschleunigt. Aus der Elektronenintensität, die in beide Käfige F und H, und derjenigen, die noch in den Käfig H allein gelangt, läßt sich bei Kenntnis des Druckes usw. der Querschnitt ausrechnen.

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 1000. 1914.
2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

Die Ausführungsform mit zwei nebeneinandergeschalteten Käfigen hat wegen ihrer kürzeren Wege den Vorteil größerer Intensität und gestattet es so, noch Meßpunkte etwas unter 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ zu erhalten. Die Anwendung eines Beschleunigungsfeldes ist dagegen bei ihr nicht ohne weiteres möglich. Ich

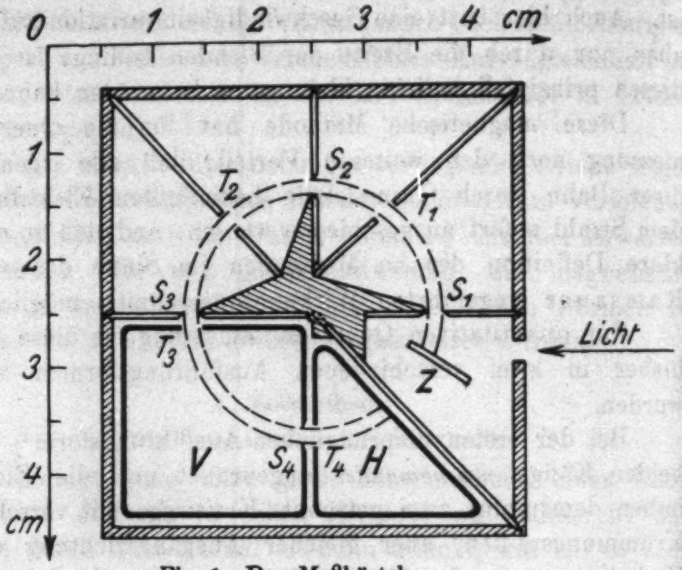


Fig. 1 Das Meßkästchen

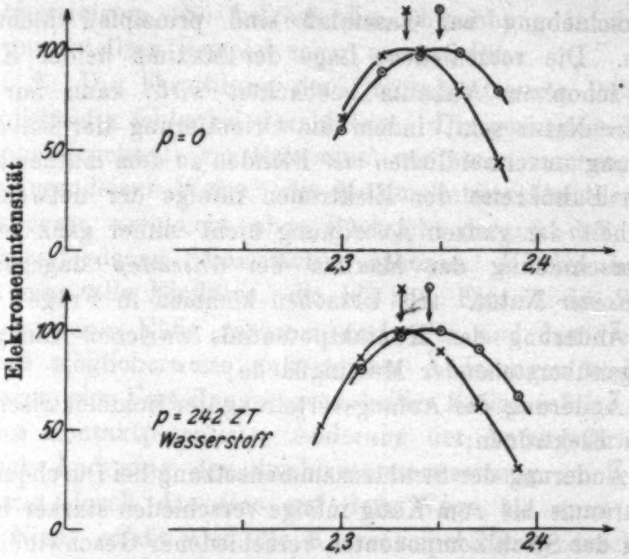
habe daher für meine Messungen diejenige mit hintereinandergeschalteten Käfigen benutzt und habe meine Kurven durch Anschluß an den von Hrn. Ramsauer bei Wasserstoff und Stickstoff gemessenen Punkt unter 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ ergänzt.

2. Schwierigkeiten der magnetischen Methode infolge der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß

In diesem Abschnitt sollen Schwierigkeiten der magnetischen Methode, welche durch die verschiedene Lage der Verteilungskurvenmaxima und ihre (ungleich große) Verschiebung bei Gaseinlaß bedingt sind, unter dem Gesichtspunkte einwandfreier Auswertung der Messungen diskutiert werden. Das geschieht insofern ausführlich, als sich aus dieser Fehlerbetrachtung von zunächst nur sekundärem Interesse eine qualitative Methode zur Aufsuchung steiler Maxima unter 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ entwickeln läßt. Gerade in diesem Gebiet aber ist eine Ergänzung der bei

Wasserstoff und Stickstoff besonders schwer anwendbaren quantitativen Methode erwünscht.[1])

Analysiert man einen Elektronenstrahl, dessen Geschwindigkeit man durch geeignetes Aufladen der Zinkplatte gewählt hat, dadurch, daß man die in den Käfig gelangende Elektronenintensität als Funktion der Feldstromstärke mißt, so erhält man die „Verteilungskurve" des Strahls. Das Maximum dieser



Elektronengeschwindigkeit (in Amp. gemessen)
Verteilungskurven eines 20,5-Volt-Strahls
für den hinteren Käfig ×———×
für die zusammengeschalteten Käfige ⊙———⊙
im Vakuum (oben)
in Wasserstoff von 242 ZT (unten)

Fig. 2

Kurve gibt die Geschwindigkeit der im Strahl am meisten vertretenen Elektronen an. Experimentell zeigt sich nun, daß erstens die Maxima der Verteilungskurven für beide Käfige

1) *Die Betrachtungen dieses und des nächsten Abschnittes, die für den, der diesem Spezialgebiet ferner steht, nur mit Anstrengung lesbar sein dürften, konnten in dieser Arbeit nicht übergangen werden. Dieser Leser kann jedoch die beiden Abschnitte überschlagen, da in der Abfassung der übrigen Abschnitte, welche die experimentellen Ergebnisse bringen, auf diese Möglichkeit Rücksicht genommen wurde.*

nicht genau bei der gleichen Stromstärke, d. h. gleicher Geschwindigkeit liegen und daß zweitens sich diese Maxima bei Gaseinlaß verschieben. Ein Beispiel dafür gibt Fig. 2, in welcher Verteilungskurven über einem sehr gezerrten Abszissenmaßstab bei Unterdrückung des Nullpunktes aufgetragen sind, und zwar im oberen Teil die Vakuumkurven, im unteren die im Wasserstoff von 242 ZT[1]) erhaltenen Kurven.

Die Gründe für die verschiedene Lage der Maxima und die Verschiebung bei Gaseinlaß sind prinzipiell nicht die gleichen. Die verschiedene Lage der Maxima beider Käfige, welche schon im Vakuum beobachtet wird, kann nur *geometrischer* Natur sein, indem die Orientierung der bei dieser Anordnung unvermeidlichen *vier* Blenden zu dem mathematisch genauen Bahnkreise der Elektronen infolge der notwendigen Einfachheit der ganzen Anordnung nicht immer ganz gelingt. Die Verschiebung der Maxima bei *Gaseinlaß* dagegen ist *physikalischer* Natur. Als Ursachen kommen in Frage:

a) Änderung des Kontaktpotentials zwischen Zinkplatte und gegenüberstehender Messingfläche;

b) Änderung der Anfangsverteilung der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen;

c) Änderung der Strahlzusammensetzung bei Durchquerung des Gasraums bis zum Käfig infolge verschieden starker Beeinflussung der Strahlkomponenten verschiedener Geschwindigkeit.

Die letztgenannte Erscheinung bedingt eine Veränderung der in den Käfigen gemessenen Geschwindigkeitsverteilung, im besonderen eine Verschiebung der Maxima, die in Gebieten erheblicher Abhängigkeit des Querschnitts von der Geschwindigkeit besonders merkbar sein wird.[2])

Bei der Messung muß natürlich diesen Lagenverschiedenheiten der Maxima für beide Käfige und ihren Verschiebungen

1) ZT $= {}^1/_{10\,000}$ mm Quecksilbersäule.

2) Der Gaseinfluß kann auch noch in anderer Weise hervortreten, indem er die Geschwindigkeitsverteilung zwischen Zinkplatte und *erster* Blende beeinflußt. Dieser Einfluß ist an sich, entsprechend der kurzen Flugstrecke, sehr klein und fällt hier als Fehlerquelle insofern ganz heraus als er die Kurven beider Käfige gleichmäßig beeinflußt. Bei seiner Berechnung hätte man auf die Verschiedenheiten der Elektronengeschwindigkeit beim Austritt aus der Zinkplatte und auf die verschieden langen Wege Rücksicht zu nehmen.

bei Gaseinlaß Rechnung getragen werden, und zwar in zweifacher Weise:

α) bei der Festlegung der Strahlgeschwindigkeit;

β) bei der Ermittlung der Intensität.

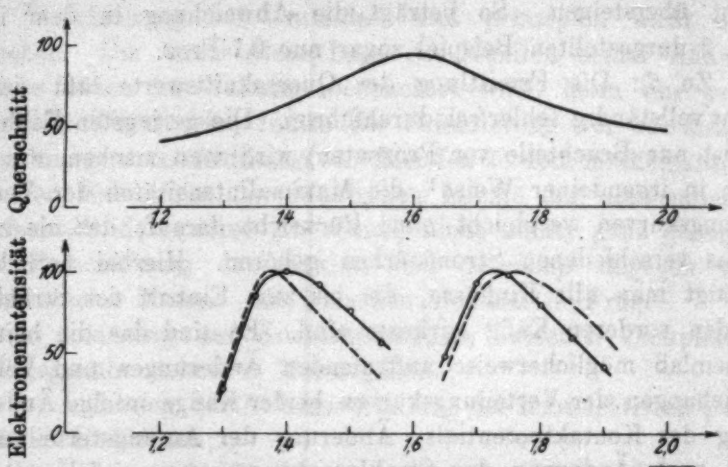
Zu α): Zur Festlegung der Strahlgeschwindigkeit genügt es vollständig, zwischen den differierenden Stromstärken der Maxima im Vakuum das Mittel zu nehmen, da die Lagenverschiedenheiten selbst in den ungünstigsten Fällen 2 Proz. nicht übersteigen. So beträgt die Abweichung in dem in Fig. 2 dargestellten Beispiel sogar nur 0,7 Proz.

Zu β): Die Ermittlung der Querschnittswerte läßt sich nicht vollständig fehlerfrei durchführen. Die geringsten Fehler (meist nur Bruchteile von Prozenten) wird man machen, wenn man in irgendeiner Weise[1]) die Maximalintensitäten der Verteilungskurven vergleicht ohne Rücksicht darauf, daß sie zu etwas verschiedenen Stromstärken gehören. Hierbei berücksichtigt man alle Einflüsse, die bis zum Eintritt des Strahls in den vorderen Käfig wirksam sind. Es sind das die beim Gaseinlaß möglicherweise auftretenden Änderungen und Verschiebungen der Verteilungskurven beider Käfige infolge Änderung des Kontaktpotentials, Änderung der Anfangsverteilung und auch Änderung der Strahlzusammensetzung infolge Beeinflussung durch das Gas auf dem Wege bis zum ersten Käfig. Nicht erfaßt wird die Kurvenverschiebung durch verschieden starke Beeinflussung der Strahlenkomponenten durch das Gas im Durchgangskäfig, da dieser Einfluß nur für den hinteren Käfig gilt. Der hierdurch bedingte Fehler wird um so größer, je größer die Änderung des Wirkungsquerschnitts im Bereich der Verteilungskurve ist. Merkliche Werte könnte dieser Fehler möglicherweise annehmen, wenn der Querschnitt im Gebiet sehr kleiner Geschwindigkeiten unterhalb $2{,}5\sqrt{\text{Volt}}$ sehr starke Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigt. Es ist dann die Breite der Verteilungskurve nicht mehr gegenüber der Absolutgeschwindigkeit vernachlässigbar.

Um die Größe des Fehlers in diesem Gebiet für den wirk-

1) Analoge Fehlerbetrachtungen wurden auch von Hrn. Ramsauer durchgeführt. Sie ergaben eine für die damaligen Messungen besonders bequeme Möglichkeit des Fehlerausgleichs, die ebenfalls auf einen Vergleich der Maxima hinauskommt.

lichen Versuch abschätzen zu können, seien zwei besonders ungünstige Fälle aus meinen Stickstoffmessungen durchüberlegt. Es sei dazu das sehr steile erste Maximum der Stickstoffquerschnittskurve als schon bekannt vorausgesetzt. In dem oberen Teil der Fig. 3 ist es idealisiert über einem stark auseinander gezerrten Abszissenmaßstabe dargestellt. Darunter ist links eine Vakuumverteilungskurve für den vorderen Käfig gezeichnet (o), die mit ihrem Maximum an der Stelle stärkster



Einfluß der Querschnittsabhängigkeit auf die Verteilungskurve.
Idealisierte Querschnittskurve des Stickstoffs ——————
Experimentelle Verteilungskurve im Vakuum bei zusammengeschalteten Käfigen —o—o—
Errechnete Verteilungskurve im Stickstoff von 100 ZT für den hinteren Käfig — — —

Fig. 3

Neigung des ansteigenden Astes der Wirkungsquerschnittskurve liegt. Unter der für das Resultat belanglosen Annahme idealer geometrischer Verhältnisse würde man in einem Gase mit konstanten Querschnittswerten die gleiche Kurve am hinteren Käfig wiederfinden. Anders in diesem Falle, wo der Querschnitt stark ansteigt. Durch Rechnung erhält man die gestrichelt eingezeichnete Gasverteilungskurve für 100 ZT, die wieder auf gleichen Maximalwert 100 reduziert ist.[1]) Vergleicht man nun bei

1) Die Reduktion der Gaskurve auf 100 wurde vorgenommen, da die Unterschiede zwischen Vakuum- und Gaskurve sonst nicht hervortreten würden. Die Absoluthöhe wäre in unserem ersten Beispiel 35 Proz. der eingetragenen Werte; in dem zweiten 27 Proz.

der Querschnittsbestimmung nicht, wie es in diesem Idealfalle — natürlich unter Berücksichtigung der Absolutwerte — berechtigt wäre, den Maximalwert der Vakuumkurve mit dem darunter liegenden Werte der Gaskurve, sondern die beiden Maximalwerte, so erhält man eine um 4,5 Proz. gefälschte Gasintensität. Das entspricht in unserem Falle einem Werte des Querschnitts, welcher rund 5 Proz. zu klein ist. Ganz entsprechend findet man für die andere in Fig. 3 eingezeichnete Verteilungskurve, deren Maximum gerade in der Mitte des wieder absteigenden Astes der Querschnittskurve liegt, eine um 4,5 Proz. gefälschte Gasintensität und einen Fehler von rund 4 Proz. in dem Querschnittswerte. Berücksichtigt man, daß die Fehlergrenze der Messung in diesem besonders schwierigen Gebiet an sich nicht klein ist, so wird man sogar hier diesen systematischen Fehler gegenüber den sonstigen Fehlern als durchaus vernachlässigbar bezeichnen. Will man ihn jedoch berücksichtigen, so kann man es leicht durch Reduktion der Punkte nach der fehlerhaften Querschnittskurve tun.

3. Benutzung der Änderung der Verteilungskurven zu qualitativen Aussagen über den Charakter der Querschnittskurve

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde die Veränderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß diskutiert, welche mehr oder minder stark auftreten muß, wenn die Querschnittskurve im Geschwindigkeitsbereiche der Verteilungskurve eine Geschwindigkeitsabhängigkeit hat. Es zeigte sich, wie es aus Fig. 3 sehr deutlich zu erkennen war, daß bei einer Neigung der Querschnittskurve über den ganzen Bereich der Verteilungskurve eine Verschiebung des Maximums nach der Seite kleinerer Querschnitte resultiert.

Diese Erscheinungen, welche zunächst nur unter dem Gesichtspunkte von Fehlermöglichkeiten bei absoluten Querschnittsmessungen behandelt wurden, gewinnen insofern ein neues Interesse, als sie die Entwicklung einer Qualitativmethode gestatten.

Die Anwendung qualitativer Methoden unter $\sim 2\sqrt{\text{Volt}}$ ist aber, wie es sich im Laufe der Untersuchung zeigte, bei Wasserstoff und Stickstoff unumgänglich, da die quantitative

Methode bei diesen Gasen beim Unterschreiten von $2\sqrt{\text{Volt}}$ schnell an Leistungsfähigkeit verliert. Der Grund hierfür ist in der Hauptsache der Intensitätsmangel, welcher für den hinteren Käfig besonders stark auftritt. Bei meinen Messungen war dieser Intensitätsmangel besonders unangenehm, da der Querschnitt von Wasserstoff und Stickstoff bei kleinen Geschwindigkeiten gegenüber den Edelgasquerschnitten sehr groß ist. Dazu kommt besonders bei Stickstoff die starke Geschwindigkeitsabhängigkeit gerade in diesem Gebiet. Es war

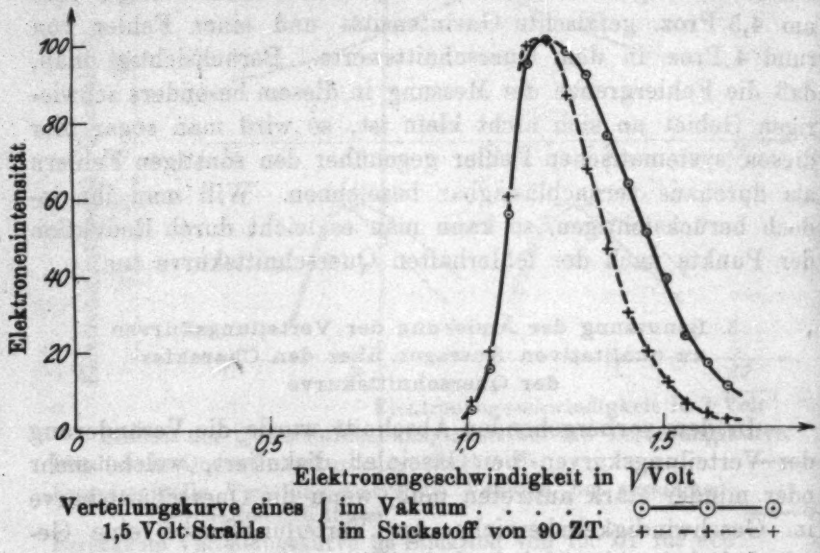


Fig. 4

daher nicht mehr möglich, mit einer Anordnung der benutzten Form so weit, wie es Hrn. Ramsauer bei den Edelgasen gelungen war, mit den qualitativen Messungen vorzudringen, sondern nur bis $\sim 1{,}5\sqrt{\text{Volt}}$.

Die erste von mir angewandte Qualitativmethode, die ihre Grundlage in den Betrachtungen des vorigen Abschnittes hat, besteht darin, aus der Gestaltsänderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß Schlüsse auf den Gang der Querschnittskurve zu ziehen. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 4, in der unter Verwendung der zusammengeschalteten Käfige die Vakuumkurve eines mit 1,5 Volt beschleunigten Strahl (—⊙—⊙—) mit

der auf gleiche Höhe reduzierten Stickstoffkurve bei 90 ZT (− + − − + −) aufgetragen ist. Die einfachste Erklärung dafür, daß die Gaskurve an der rechten Seite erheblich unter der Vakuumkurve liegt, wird die Annahme sehr großer Querschnittswerte in diesem Gebiet sein.

Derartige Schlußweisen sind zuerst von Hrn. Ramsauer benutzt worden und zwar in seiner ersten Querschnittsarbeit[1]), bei welcher eine Beschleunigung der Elektronen nicht möglich war. Er konnte so im Anschluß an einen direkt gemessenen Punkt bei Argon, Wasserstoff und Stickstoff wenigstens eine Aussage über den sich beiderseitig anschließenden Kurventeil machen. Die weitere Benutzung dieser Meßart erfolgte auch in den späteren Arbeiten nicht, bei denen eine Beschleunigung der Elektronen möglich war, da die in diesen Arbeiten benutzte Quantitativmethode zu so gutem Erfolge führte, daß die Entwicklung einer Qualitativmethode überflüssig war. Infolge der erhöhten Meßschwierigkeiten bei Wasserstoff und Stickstoff habe ich diese Meßart wieder aufgegriffen und weiter ausgebaut.

Der im obigen Sinne durchgeführte Vergleich zweier Verteilungskurven gestattet zunächst nur genauere Aussagen über den Kurvenverlauf in einem sehr kleinen Bereiche. Verschiebt man aber das Verteilungskurvenpaar ein wenig durch Erhöhung der Strahlgeschwindigkeit, so wird man dem ersten Bereich einen zweiten angliedern können und so fort, so daß schließlich Aussagen über den gesamten Verlauf der Querschnittskurve gemacht werden können. Abgesehen von der unmittelbaren Anschaulichkeit, gewinnt man durch diese Verschiebung der Verteilungskurven eine besondere Kontrolle der Schlüsse dadurch, daß man z. B. ein Querschnittsmaximum nicht nur an der Gaskurve der entsprechenden Geschwindigkeit unmittelbar findet, sondern auch in Andeutung an den absteigenden Ästen beiderseitig aufgenommener Verteilungskurven. Durch die Aufnahme einer ganzen Reihe solcher Kurvenpaare wird man auch die durch eventuell auftretende Änderung des Kontaktpotentials usw. entstandene Verschiebung, die man irrtümlich als eine besonders starke Beeinflussung an einer Seite

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 534. 1921.

deuten könnte, leicht in ihrer wahren Ursache erkennen, da diese Verschiebung durchgehend bei allen Gaskurven im gleichen Sinne vorhanden ist.

Über die Durchführung dieses Gedankenganges im einzelnen an dem praktischen Beispiel des Stickstoffs vgl. Abschnitt 6.

4. Gesamte Versuchsanordnung

Für die Messungen konnte der allgemeine Aufbau von „Ann. I" in im wesentlichen ungeänderter Form benutzt werden. Es gelten daher die gleichen Angaben wie dort über Pumpe, Druckmesser, Kühlung, Gaseinlaß, Strahlungsquelle und Erdfeldkompensation. Zu beschreiben sind nur: der eigentliche Versuchsapparat, sein Magnetfeld und gewisse Änderungen an der Elektrometeranlage.

a) *Versuchsapparat.* In die Versuchsröhre von „Ann. I" war der für diese Arbeit neu angefertigte Versuchsapparat eingesetzt worden. Er war aus möglichst gleichartigem Messing hergestellt. Das maßstäbliche Schema des Meßkästchens wurde in Fig. 1 gegeben. Die Ableitungen der Käfige zum Elektrometer sitzen unter den Käfigen und sind daher nicht zu sehen. Die Daten des Apparates waren folgende:

Kreisdurchmesser bis Spaltmitte: 23,2 mm; also $\varrho = 11{,}6$ mm.

Breite der Spalte: S_1, S_2, S_3, S_4, die den Strahl in seiner Bahn begrenzten, 1,2 mm.

Breite der übrigen Spalte T_1, T_2, T_3, T_4, die abgelenkte Elektonen abschirmen bzw. die Käfige abschließen: 1,5—2,5 mm

Höhe der Spalte 10 bzw. 11 mm.

Unter den kleineren Veränderungen gegenüber dem Versuchsapparat von Hrn. Ramsauer ist besonders ein mit Schlitz versehenes Glimmerplättchen zu erwähnen, welches außer der Zinkplatte alle übrigen Teile des Versuchsapparates vor dem ultravioletten Licht der Lampe schützte. Diese kleine Vorrichtung war neben der sehr sorgfältigen Dichtung des Raumes, in dem sich die Zinkplatte befand, der Grund dafür, daß keine „falschen" Elektronen in die Käfige gelangten.

b) *Magnetfeld.* Das Magnetfeld wurde durch zwei mittels vier Messingstangen fest miteinander verbundenen Spulen erzeugt, deren Achse mit der der Elektronenbahnen in Übereinstimmung gebracht wurde. Der mittlere Durchmesser der

Spulen betrug 12 cm, der direkte Abstand 7,5 cm, während die Länge der Spulen je 3,5 cm war. Auf jeder Spule waren 85 Windungen starken Kupferdrahtes aufgewickelt. Das so erhaltene Magnetfeld war, wie es eine besondere Untersuchung zeigte, im Bereich des Elektronenbahnkreises sicher bis auf 2 Proz. homogen.

Für die Eintragung der Versuchspunkte ist die genaue Kenntnis der Elektronengeschwindigkeit in cm/sec oder auch in $\sqrt{\text{Volt}}$[1]) sehr wichtig. Diese Geschwindigkeit des durch ein Magnetfeld in einen Kreis gebogenen Elektronenstrahls ist — wie bekannt — dem Magnetfeld und im vorliegenden Falle also der Stromstärke proportional. Sie läßt sich demnach aus der Stromstärke bei Kenntnis des Proportionalitätsfaktors genauer errechnen als sie durch die Wurzel aus der Beschleunigungsspannung in Volt gegeben würde, welcher Wert nur eine sehr rohe Annäherung wegen des unberücksichtigten Kontaktpotentials und der Anfangsverteilung darstellen wird. Die Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors kann auf zweierlei Weise geschehen. Erstens ergibt sich sein Wert durch Rechnung aus den Eichdaten des Magnetfeldes unter Benutzung des Elektronenbahnradius der Apparatur. Zweitens kann man den Faktor durch einen direkten Vergleich zwischen Stromstärke und Beschleunigungsspannung erhalten, wobei man durch die geeignete Benutzung sehr vieler Wertepaare die Nebeneinflüsse (Kontaktpotential usw.) berücksichtigen kann.

Bei meiner Untersuchung habe ich den Faktor nach beiden Möglichkeiten bestimmt, wobei sich eine Differenz von einigen Prozenten zeigte. Ausgehend von der Erwägung, daß der sich *unmittelbar* aus den Messungen selbst ergebende Wert der genauere sein müsse, indem er auch irgendwelche kleine Verkantungen des Meßkästchens gegenüber der Magnetfeldrichtung berücksichtigt, wurde der so ermittelte Faktor für die Errechnung der maßgeblichen Strahlgeschwindigkeit benutzt. Aus dem zuletzt genannten Grunde bestimmte ich ihn auch oftmals neu, indem Gruppen zeitlich unmittelbar aufeinander folgender Messungen, zwischen denen kein Auseinandernehmen der Apparatur oder Verrücken der Magnetspulen stattgefunden hatte, zusammengefaßt wurden.

1) $1\ \sqrt{\text{Volt}} = 0{,}595 \cdot 10^8$ cm/sec.

Bei der Bestimmung des Faktors mittels einer graphischen Methode ergab sich außerdem die mittlere Anfangsgeschwindigkeit des Elektronenstrahls zu rund — 0,5 Volt. Daraus war auf ein hohes, die Elektronen zurückhaltendes Kontaktpotential von der Größenordnung ein Volt zu schließen.

c) *Elektrometer.* Um sich von den unangenehmen Korrektionsrechnungen für die gegenseitige Influenzierung der beiden Elektrometer frei zu machen, wurde nur *ein* Elektrometer benutzt. Die hierdurch bedingte Verlängerung der Meßzeit konnte dadurch wieder ausgeglichen werden, daß an Stelle des üblichen Quadrantelektrometers ein Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann bei 100 bis 500 skt/Volt Empfindlichkeit benutzt wurde. Die Benutzung eines so unempfindlichen Instrumentes war teils infolge seiner geringen Kapazität, teils infolge einer besonders sorgfältigen Einstellung der Zinkplatte möglich. Größe der Empfindlichkeit und Proportionalität zwischen Ausschlag und angelegter Prüfspannung konnte jederzeit sehr schnell nachgeprüft werden.

Zur Umschaltung der Käfige ohne Zeitverlust war ein Quecksilberumschalter auf Bernsteinfüßchen in die Elektrometerleitung eingebaut worden, der von außen durch Umlegen eines Hebels, welcher mit dem Schalter durch Schnurzug in Verbindung stand, betätigt werden konnte. Eine weitere Beschleunigung der Messungen wurde durch die Verteilung der Arbeit auf zwei Beobachter erzielt.

Bezüglich der allgemeinen Fehlerquellen bei den Messungen und deren Beseitigung gilt ähnliches wie in der Arbeit Hrn. Ramsauers.

II. Meßergebnisse

5. Quantitative Querschnittskurve durch Messung mit zwei Käfigen bis zur unteren Grenze der Methode, 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$

Für die Hauptversuche in dem Geschwindigkeitsgebiet zwischen 2,5 und 7,0 $\sqrt{\text{Volt}}$ wurde eine Ableitungsmethode[1]) angewandt, welche für die Bestimmung der Maxima geradezu das Gegebene ist. Dazu war das Fadenelektrometer über einen hochohmigen Krügerwiderstand mit der Erde verbunden

1) Nähere Beschreibung z. B. H. L. Bronson, Phil. Mag. 11. S. 143. 1906.

worden. Beim langsamen Steigern der Stromstärke zeigte der Elektrometerfaden ebenfalls einen wachsenden Ausschlag, bis nach Überschreitung des Intensitätsmaximums wieder Rückgang eintrat. Die Maximalausschläge wurden bei jedem Versuch mehrfach im Vakuum und im Gas bestimmt. Die Möglichkeit der Anwendung dieser die Versuche sehr vereinfachenden Meßart war durch die starke Elektronenintensität in diesem Geschwindigkeitsgebiet und durch die praktische Trägheitsfreiheit des Elektrometers gegeben. Diese Meßart beeinflußt die Genauigkeit der Messungen ebenfalls günstig, indem die Zeitspanne zwischen der Bestimmung des Vakuum- und des Gasverhältnisses weitgehend verkleinert wird. Eine ganze Versuchsreihe, die einen Querschnittswert lieferte, nahm nur 5 bis 10 Minuten in Anspruch. Aus den Maximalausschlägen i_0 und i für die zusammengeschalteten Käfige $H+V$ bzw. den hinteren Käfig H allein (vgl. Fig. 1) wurden die Vakuum- und Gasquotienten direkt errechnet, die dann den Querschnitt α nach der bekannten Formel

$$\alpha = \frac{1}{lp}\left[\ln\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{Vakuum}} - \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)_{\text{Gas}}\right] [\text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei } 1 \text{ mm}]$$

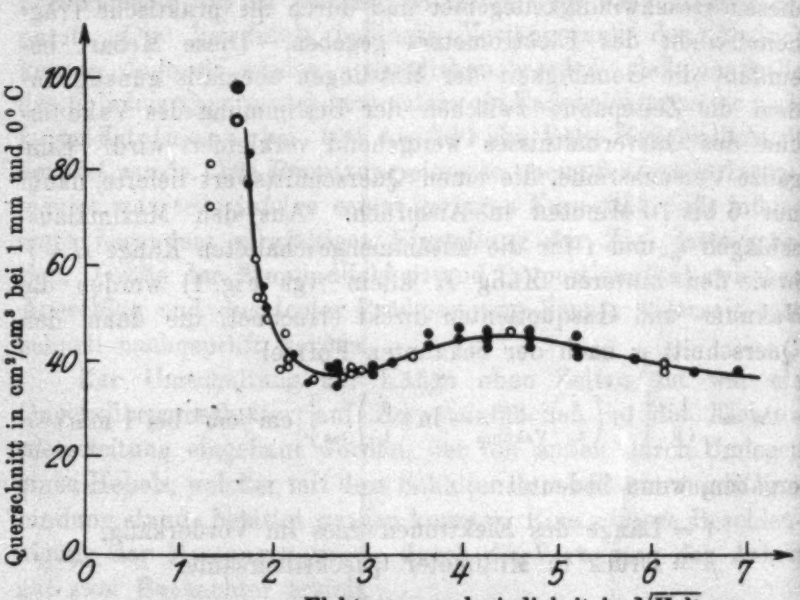
ergaben, wenn bedeutet:

l = Länge des Elektronenweges im Vorderkäfig,
p = Druck in Millimeter Quecksilbersäule.

Die zugehörige Strahlgeschwindigkeit wurde aus dem Mittel der Vakuumstromstärken für beide Käfige und den hinteren Käfig allein errechnet.

Unterhalb 2 $\sqrt{\text{Volt}}$ verringerte sich die Elektronenintensität schnell, so daß die Anwendung dieser Meßart ungünstig bzw. unmöglich wurde. Ich habe daher diese Meßart nur zur Festlegung der Querschnittskurven bis $\sim 2{,}5$ $\sqrt{\text{Volt}}$ hinunter benutzt. Unterhalb dieser Geschwindigkeit verwandte ich die Ableitungsmethode nur zur Aufsuchung der Maxima der Verteilungskurven, während die eigentliche Messung der Maximalintensitäten durch Ermittlung der Zeiten für gleiche Aufladung geschah. Für die letzten, bei kleinster Geschwindigkeit gemessenen Punkte mußte auch zur Aufsuchung der Maxima die unmittelbare Elektrometermessung benutzt werden.

Argon. Ganz zu Beginn der Arbeit hatte ich einige Vorversuche mit Argon unternommen, welche genau so ausgeführt und ausgewertet wurden, wie es von Hrn. Ramsauer bei seinen Messungen geschehen war. Aus der guten Übereinstimmung dieser Werte mit Hrn. Ramsauers Argonkurve wurde auf die allgemeine Brauchbarkeit der neuen Apparatur geschlossen.



Quantitative Querschnittsmessungen an Stickstoff
Reichsanstaltstickstoff . . ooo
Luftstickstoff von „Ann. I" ●●●

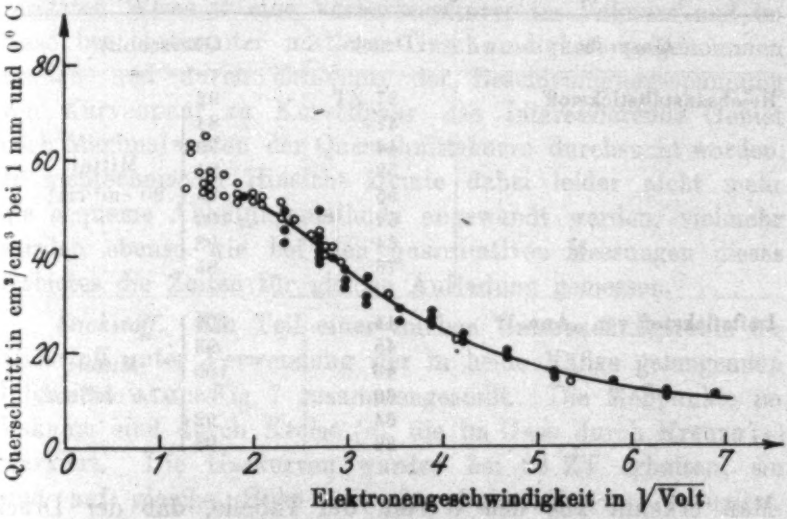
Fig. 5

Stickstoff und Wasserstoff.[1]) Für die Hauptmessungen bei großen Geschwindigkeiten, die in der zu Beginn dieses Abschnittes beschriebenen Art (Ableitungsmethode) ausgeführt wurden, benutzte ich die gleichen Gasproben, wie für meine Messungen in „Ann. I". Die Querschnittswerte sind durch volle

1) Im Gegensatz zu „Ann. I" wurde bei dieser Arbeit der Stickstoff in den Vordergrund der Untersuchung gerückt. Das geschah wegen des komplizierteren und damit interessanteren Verlaufs der Stickstoffkurve.

Kreise (●) bezeichnet. Außerdem finden sich noch einige Kontrollpunkte (○) eingetragen, die mit dem in „Ann. I“ schon erwähnten[1]), uns freundlichst von Hrn. Prof. Holborn zur Verfügung gestellten sehr reinen Gasproben erhalten wurden.

Im Gegensatz zu den Messungen bei höheren Geschwindigkeiten wurden die Messungen unterhalb 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ im wesentlichen mit Reichsanstaltgasen (○) durchgeführt und durch einige Punkte mit Gasen von „Ann. I“ kontrolliert (●). Die Gründe für das verschieden große Häufigkeitsverhältnis in der Verwendung der verschiedenen Gasproben für die Messungen



Quantitative Querschnittsmessungen an Wasserstoff
Reichsanstaltswasserstoff ○○○
Wasserstoff von „Ann. I“ ●●●

Fig. 6

bei verschiedenen Geschwindigkeiten sind rein zufälliger Natur. Die Verschiedenheit in der Meßart, wie sie zu Beginn dieses Abschnittes auseinandergesetzt wurde, ist in den graphischen Darstellungen nicht besonders vermerkt. Im Gebiet zwischen 2 und 3 $\sqrt{\text{Volt}}$ wurden beide Meßarten in ungefähr gleicher Häufigkeit verwandt, während darüber, bzw. darunter, vorwiegend die eine bzw. andere Meßart zur Benutzung kam.

1) „Ann. I“. S. 559. Anm. 1.

Die *Stickstoff*punkte bei 1,6 $\sqrt{\text{Volt}}$, bei welcher Geschwindigkeit, wie später gezeigt werden wird, gerade das Maximum der Querschnittskurve liegt, sind die Mittelwerte aus einer Reihe von Einzelmessungen, die aus Gründen der Darstellung nicht einzeln eingetragen werden konnten. Die Einzelwerte, deren Zusammenfassung die eingetragenen Punkte ergab, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Schwankungen der Werte sind hier besonders groß, da die quantitative Methode an der äußersten Grenze der Leistungsfähigkeit angelangt ist.

Tabelle 1

Gasprobe	Druck	Querschnitt	
Reichsanstaltstickstoff . .	37 ZT	92	
	41	84	
	44	95	
	52	81	Mittel:
	56	85	90 cm²/cm³
	64	100	
	64	98	
	76	85	
Luftstickstoff von „Ann. I"	44	109	
	45	93	
	46	100	Mittel:
	60	98	97,5 cm²/cm³
	64	92	
	66	93	

Man erkennt aus den Werten der Tabelle, daß der Druck auf den Maximalquerschnitt ohne Einfluß ist. Der relativ geringe Unterschied des Mittels der Messungen mit verschiedenen Gasproben scheint mir bedeutungslos zu sein, besonders da die zwei Gasproben sonst über die ganze Kurve die gleichen Werte ergaben.

Zu den Kurven der beiden Gase *Stickstoff und Wasserstoff* ist noch zu bemerken, daß sie nicht so weit ins Gebiet kleinster Geschwindigkeiten hineinreichen, daß das erwartete Maximum gegeben wird. Es waren daher besondere Untersuchungen notwendig, um diese natürliche Grenze der Methode nach kleinen Geschwindigkeiten hin zu unterschreiten. Über diese Erweiterungen der quantitativen Messungen berichten die folgenden Abschnitte.

6. Qualitativer Vorstoß bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ durch Folgerungen aus der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß

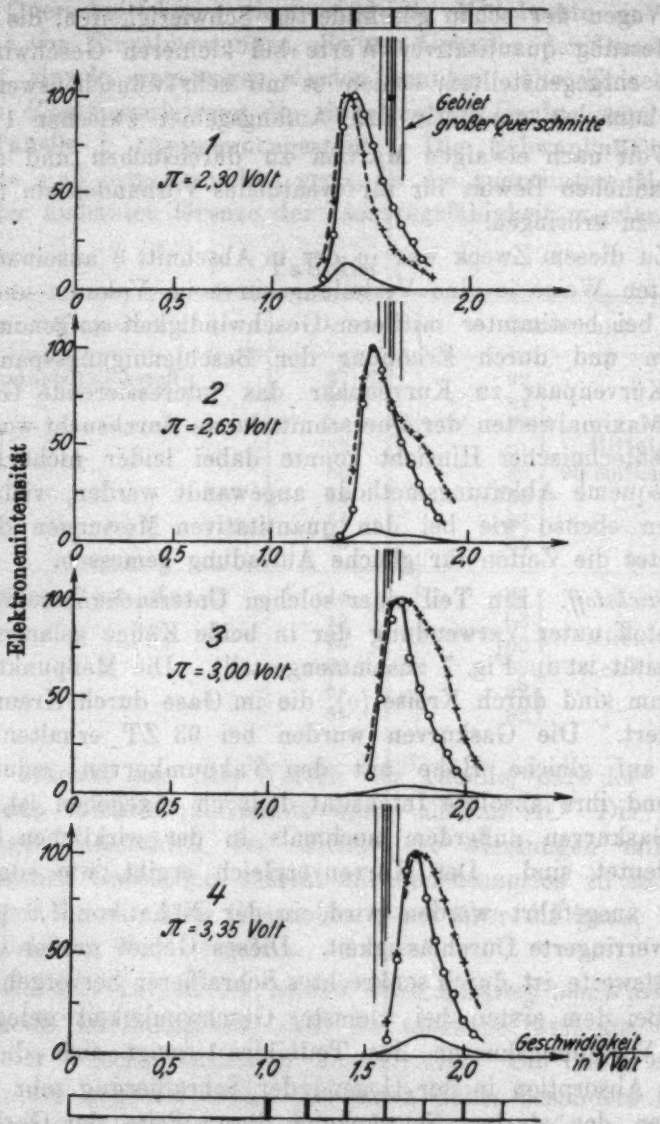
Wegen der schon geschilderten Schwierigkeiten, die sich der Messung quantitativer Werte bei kleineren Geschwindigkeiten entgegenstellten, schien es mir sehr wünschenswert zu sein, zunächst qualitativ das Anfangsgebiet zwischen 1 und 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ nach etwaigen Maxima zu durchsuchen und einen anschaulichen Beweis für ihr eventuelles Vorhandensein überhaupt zu erbringen.

Zu diesem Zweck war in der in Abschnitt 3 auseinandergesetzten Weise je eine Verteilungskurve im Vakuum und im Gase bei bestimmter mittlerer Geschwindigkeit aufgenommen worden und durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung von Kurvenpaar zu Kurvenpaar das interessierende Gebiet nach Maximalwerten der Querschnittskurve durchsucht worden. In meßtechnischer Hinsicht konnte dabei leider nicht mehr die bequeme Ableitungsmethode angewandt werden, vielmehr wurden ebenso wie bei den quantitativen Messungen dieses Gebietes die Zeiten für gleiche Aufladung gemessen.

Stickstoff. Ein Teil einer solchen Untersuchungsreihe für Stickstoff unter Verwendung der in beide Käfige gelangenden Intensität ist in Fig. 7 zusammengestellt. Die Meßpunkte im Vakuum sind durch Kreise (o), die im Gase durch Kreuze (+) markiert. Die Gaskurven wurden bei 93 ZT erhalten; sie sind auf gleiche Höhe mit den Vakuumkurven reduziert, während ihre absolute Intensität dadurch angegeben ist, daß die Gaskurven außerdem nochmals in der wirklichen Höhe angedeutet sind. Der Kurvenvergleich ergibt, wie sogleich näher ausgeführt werden wird, in der Nähe von 1,6 $\sqrt{\text{Volt}}$ eine verringerte Durchlässigkeit. Dieses Gebiet großer Querschnittswerte ist durch senkrechtes Schraffieren hervorgehoben.

Bei dem ersten bei kleinster Geschwindigkeit gelegenen Paar Verteilungskurven des Teilbildes 1 zeigt sich die erhöhte Absorption in der Gegend der Schraffierung sehr deutlich an der starken Schwächung dieser Seite der Gaskurve und der dadurch bedingten Verschiebung des Maximums nach kleineren Geschwindigkeiten hin. Noch deutlicher zeigt die Gaskurve des Teilbildes 2 das Querschnittsmaximum, in-

dem sie eine Einbeulung an der betreffenden Stelle aufweist. Im Teilbild 3 trifft das Querschnittsmaximum fast genau mit



Verteilungskurven bei verschiedenen Beschleunigungen π
im Vakuum . . . . . —o—o—
in Stickstoff von ~ 93 ZT ––+––+––

Fig. 7

dem Maximum der Verteilungskurve zusammen. Aus der spitzen Vakuumkurve wird so eine sehr breite, flache Gaskurve. Schließlich ist bei Teilbild 4 das Maximum der Verteilungskurve merklich über das Querschnittsmaximum zu einem Werte höherer Geschwindigkeit hinübergerückt. Die wieder schmaler gewordene Gaskurve hat ein nach rechts verschobenes Maximum und eine verstärkte Schwächung an der linken Seite.

Diese Schwächung tritt nicht so deutlich auf wie bei Teilbild 1, was seinen Grund zum großen Teil darin hat, daß der linke Ast der Vakuumversteilungskurve sehr viel steiler verläuft als der rechte. Dies bedingt wiederum zweierlei: Erstens ist der Geschwindigkeitsbereich des linken Astes und damit auch die zugehörige Änderung des Wirkungsquerschnitts wesentlich geringer als für den rechten. Zweitens ist ein gleicher prozentualer Unterschied bei zwei steilen Kurven äußerlich viel weniger deutlich als bei zwei flachen Kurven. Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung kann Fig. 3 geben. Bei ihr bezog sich die rechnerisch gefundene Veränderung der Verteilungskurve auf den Durchgang des Strahls durch den vorderen Käfig bei 100 ZT, während hier die Beeinflussung des Strahls auf dem Wege zwischen Zinkplatte und dem vorderen Käfig interessiert. Da der letztere Weg rund doppelt so groß ist, und da Druck und Weglänge im Absorptionsgesetz als Produkt auftreten, wäre die dort gezeichnete Veränderung der Verteilungskurve ebenso bei dem hier interessierenden Fall bei Einsetzung eines Druckes von 50 ZT gefunden worden. Die also auch auf diesen Fall anwendbare Figur zeigt, daß die Rechnung auf ein ähnliches Ergebnis führt, wie das Experiment, indem auch hier der Einfluß des Gases auf den flachen Ast der Verteilungskurve stärker erscheint als auf den steilen.

Bei den Betrachtungen war bisher stillschweigend angenommen worden, daß bei Gaseinlaß weder eine Veränderung der Austrittsverteilung noch eine Änderung des Kontaktpotentials stattgefunden hätte. Solche eventuell aufgetretenen Veränderungen können indessen die Schlüsse fälschen und mußten daher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden je 20 Verteilungskurven im Vakuum und im Stickstoff von

~ 125 ZT Druck in dem Gebiet zwischen 2,4 und 5,7 $\sqrt{\text{Volt}}$ verglichen, in welchem die Querschnittskurve des Stickstoffs praktisch horizontal verläuft, also eine merkliche Veränderung bzw. Verschiebung der Gaskurve infolge der *Absorption* nicht stattfindet. Die Auswertung ergab — abgesehen von kleineren Unregelmäßigkeiten — keine merkliche Gestaltänderung, dagegen aber eine mittlere Verschiebung der Gaskurven um 0,046 $\sqrt{\text{Volt}}$ nach kleineren Geschwindigkeiten[1]) hin. Würde

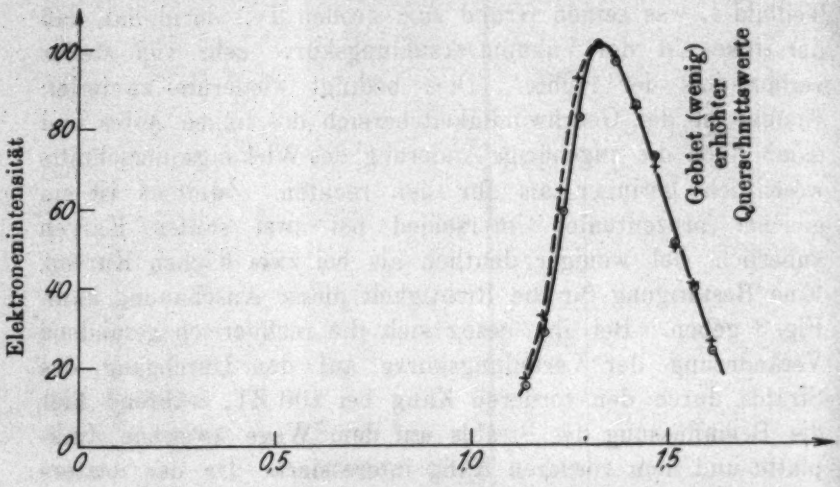


Fig. 8

man dieses Ergebnis in Fig. 7 berücksichtigen wollen, so hätte man alle Gaskurven entsprechend nach rechts zu verschieben. Die absolute Größe dieser sehr kleinen Verschiebung für die Zeichnung ist als die Dicke der senkrechten Striche in dem Streifen über und unter der ganzen Figur angegeben worden. Bei Berücksichtigung dieser Verschiebung tritt jetzt auch der durch die Absorption an dem steilen Ast der Gaskurve von Teilbild 4 hervorgerufene Unterschied deutlicher hervor.

---

1) Als Nebenresultat dieser Untersuchungen erhält man also, daß sich bei meinen Versuchen mit Stickstoff das Kontaktpotential bei Gaseinlaß um weniger als $^1/_{20}$ Volt änderte.

Als Ergebnis der vorhergehenden Betrachtungen erhalten wir also, daß Stickstoff bei 1,6 $\sqrt{\text{Volt}}$ ein scharfes Maximum hat[1]), was mit den Ergebnissen von „Ann. I“ übereinstimmt.

Wasserstoff. Eine entsprechende Untersuchung wurde für Wasserstoff vorgenommen. Es zeigte sich hier ganz unerwarteterweise eine nur sehr schwache Andeutung eines Maximums zwischen 1,5 und 2,0 $\sqrt{\text{Volt}}$, ohne daß die Messungen irgendwelche genauere Folgerungen gestattet hätten. Fig. 8 zeigt zwei Verteilungskurven eines mit 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ beschleunigten Strahls, die fast zusammenfallen. Die durch Kreise (⊙) als Punktzeichen markierte Kurve bezieht sich auf das Vakuum, während die Kreuze (+) die bei einem Drucke von 80 ZT erhaltenen Gaspunkte darstellen.

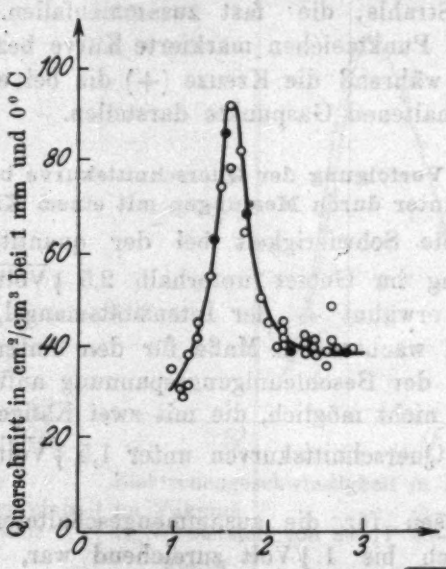
7. Genaue Verfolgung der Querschnittskurve bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ hinunter durch Messungen mit einem Käfig

Die größte Schwierigkeit bei der quantitativen Querschnittsmessung im Gebiet unterhalb 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ ist — wie schon früher erwähnt — der Intensitätsmangel, der in besonders schell wachsendem Maße für den hinteren Käfig bei Verkleinerung der Beschleunigungsspannung auftritt. So war es denn auch nicht möglich, die mit zwei Käfigen ermittelten quantitativen Querschnittskurven unter 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ hinunter zu verfolgen.

Da indessen für die zusammengeschalteten Käfige die Intensität noch bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ zureichend war, wurde durch direkten Vergleich der Vakuum- und der Gasintensität unter alleiniger Benutzung der zusammengeschalteten Käfige wenigstens eine — zunächst qualitative — Querschnittskurve bis 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ hinunter zu erhalten gesucht. Die Einstellung auf die Maxima bei dieser „Ein“-Käfigmethode und die Messung der Maximalintensitäten erfolgte ebenso wie bei der „Zwei“-Käfigmethode — soweit möglich — nach der Ableitungsmethode. Aus den erhaltenen Intensitätsquotienten wurde — natürlich unter Ein-

1) Die mögliche Auswertung der Verteilungskurven im Vakuum und im Gase zu zahlenmäßig angebbaren Querschnittswerten glaubte ich nicht durchführen zu sollen, da ich die Messungen hierzu nicht für genügend definiert halte.

setzung der anderen Wegstrecke — der Querschnittswert nach dem Absorptionsgesetz ausgerechnet. Bei den ersten Messungen dieser Art war der Gasdruck gleich gewählt worden, um so den Einfluß der etwa von dem Druck abhängigen Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenauslösung auf alle Messungen gleich zu gestalten. Bei späteren Messungen glaubte ich, diese Vorsichtsmaßregel außer acht lassen zu können, da die bei verschiedenen Gasdrucken erhaltenen Querschnittswerte innerhalb der Fehlergrenze gleich waren. Da



Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Stickstoff
Reichsanstaltsstickstoff . . ooo
Luftstickstoff von „Ann. I" ●●●

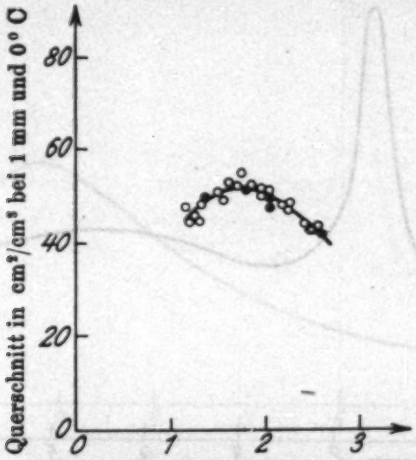
Fig. 9

über diese Druckunabhängigkeit hinausgehend die so erhaltenen Querschnittswerte mit den Werten der Zwei-Käfigmethode in dem Gebiet, in welchem sich die verschiedenartig gewonnenen Kurven überdecken, praktisch quantitativ übereinstimmen, wird man folgenden Schluß ziehen dürfen: Bei diesen Querschnittsmessungen mit Stickstoff und Wasserstoff war der Einfluß des Gases auf die Geschwindigkeitsverteilung un-

merkbar klein.[1]) Sobald dies aber in einem Gebiete als bewiesen gelten kann, liegen keine Bedenken mehr vor, die so erhaltenen Querschnittswerte auch in unmittelbarer Nähe dieses Gebietes als den quantitativen Werten nahestehend zu zu bewerten.

Stickstoff. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 9 eingetragen worden. Dabei sind die Punkte mit den gleichen Zeichen wie bei den Messungen mit zwei Käfigen bezeichnet.

Das sehr scharfe Maximum, das mit der Zwei-Käfigmethode nur gerade von der Seite hoher Geschwindigkeiten



Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$

Querschnittsmessungen mit einem Käfig an Wasserstoff

Reichsanstaltswasserstoff ooo

Wasserstoff von „Ann. I" ●●●

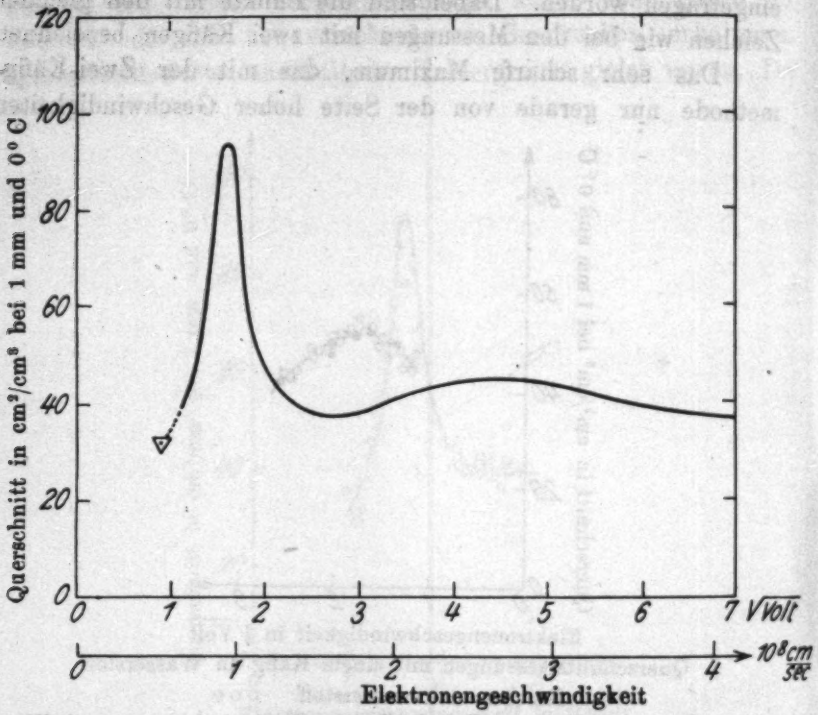
Fig. 10

her erreicht werden konnte, tritt jetzt außerordentlich deutlich hervor. Es wird dadurch die Vorhersage eines scharfen Maximums aus der Gestaltsänderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß bestätigt (vgl. Abschnitt 6).

Wasserstoff. Auch hier — vgl. Fig. 10 — wird durch die neuen Messungen das Maximum überschritten und man erkennt den anschließenden Abstieg.

1) Für chemisch angreifende oder stark adsorbierbare Gase wären merkliche Unterschiede zu erwarten gewesen, ebenso bei glühelektrischer Auslösung der Elektronen auch für Stickstoff und Wasserstoff.

Der Vergleich der Verteilungskurven, der darauf schließen ließ, daß kein sehr scharfes Maximum vorhanden ist, findet sich ebenfalls bestätigt. Das Maximum tritt bei den Messungen nach der magnetischen Methode schwächer hervor, als ich es nach meinen früheren Messungen („Ann. I“) erwartete, worauf noch später eingegangen werden soll.[1])



Wirkungsquerschnittskurve des Stickstoffs unter Zusammenfassung meines gesamten Versuchsmaterials und Anschluß an den Punkt Hrn. Ramsauers ▽

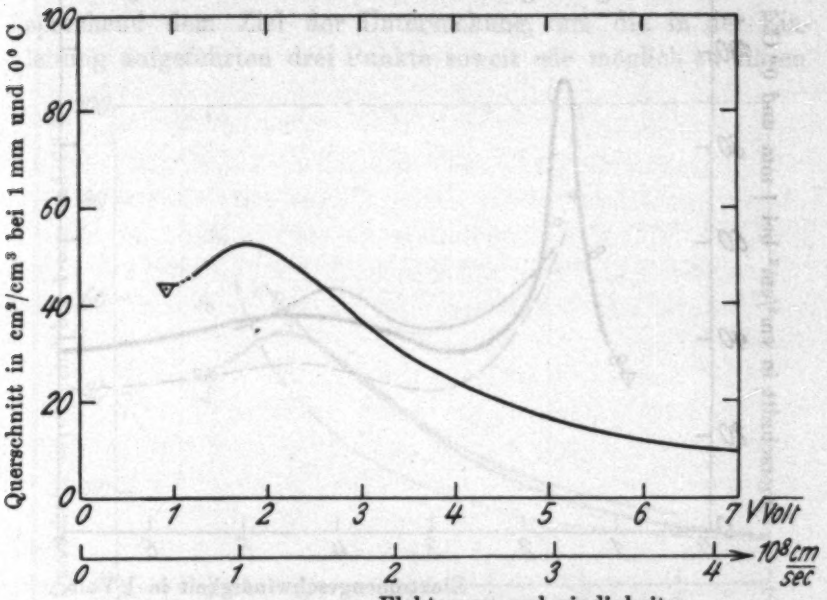
Fig. 11

Zu beiden Kurven ist noch zu bemerken, daß die mit anderen Gasproben gemessenen Kontrollpunkte sich wieder recht gut dem Gang der übrigen Punkte anpassen.

1) Es erledigt sich damit auch die Anmerkung 2 „Ann. I“, S. 565, in der auf den Gegensatz hingewiesen wurde, der zwischen Hrn. Ramsauers Schluß aus der Gestaltänderung der Verteilungskurve auf einen praktisch horizontalen Verlauf der Wasserstoffkurve und meinen damaligen Messungen bestand.

8. Zusammenfassung des Versuchsmaterials

Das Versuchsmaterial, das in den vorhergehenden Abschnitten verstreut mitgeteilt wurde, werde nun zu einheitlichen Kurven zusammengefaßt. Die Kurven sind, wie alle übrigen dieser Arbeit, über $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Zur besseren Orientierung ist außerdem noch bei beiden Figuren eine zweite Abszissenachse mit der Teilung in 10^8 cm/sec eingetragen.



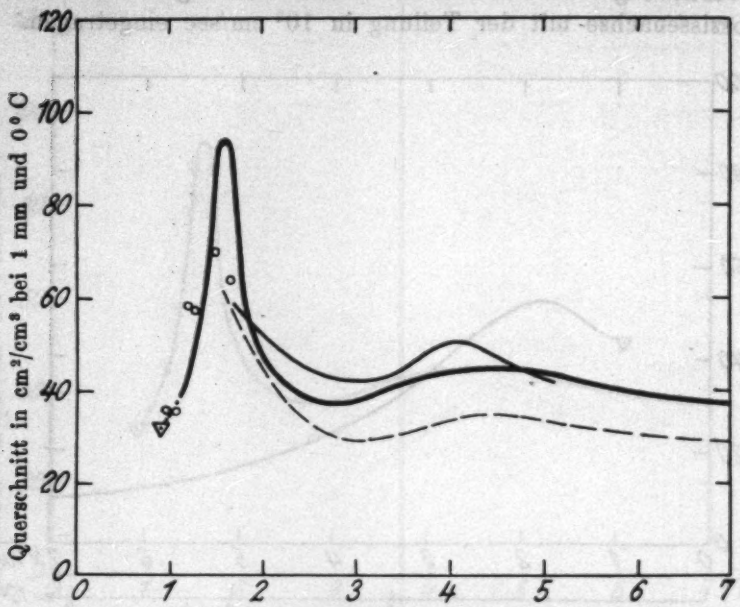
Wirkungsquerschnittskurve des Wasserstoffs unter Zusammenfassung meines gesamten Versuchsmaterials und Anschluß an den Punkt Hrn. Ramsauers ▽

Fig. 12

Stickstoff. In Fig. 11 ist die quantitative Kurve aus Fig. 5 durch die Vereinigung mit der Kurve von Fig. 9 nach kleineren Geschwindigkeiten hin weitergeführt. Das Maximum liegt bei $1{,}6\sqrt{\text{Volt}}$, wie es schon der Vergleich der Verteilungskurven in Abschnitt 6 ergab. Die Größe des maximalen Querschnittswertes erhielt ich aus 14 quantitativen Messungen mit zwei Käfigen zu 93 cm²/cm³, welcher Wert aus den Einzelmessungen in Abschnitt 7 ermittelt wurde. An den absteigenden Kurven-

ast ist der bei 0,87 $\sqrt{\text{Volt}}$ liegende Punkt Hrn. Ramsauers angeschlossen worden (▽).

Wasserstoff. Ganz entsprechend wurde in Fig. 12 die Wasserstoffkurve durch Vereinigung der Figg. 6 und 10 aufgezeichnet. Meine Messungen wurden ebenfalls durch Eintragung des Punktes von Hrn. Ramsauer bei 0,92 $\sqrt{\text{Volt}}$ ergänzt (▽).



Neuere Querschnittsmessungen an Stickstoff

Eigene Messungen { „Ann. I" mit Lenard-Methode . . . o o——
Diese Arbeit mit Ramsauer-Methode ——

Kurve Hrn. Brodes (vereinfachte Ramsauer-Methode) . — — —

Punkt Hrn. Ramsauers . . . . . ▽

Fig. 13

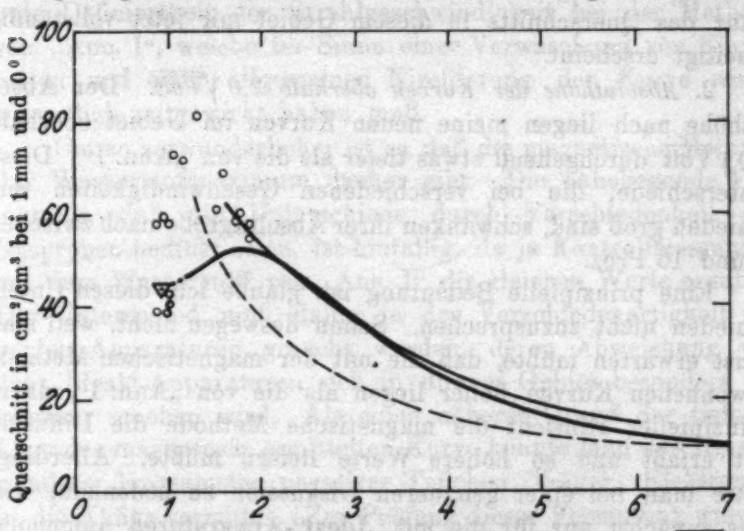
9. Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

In den Figg. 13 und 14 sind für Stickstoff und Wasserstoff die Kurven dieser Untersuchung (———) mit denen, die ich in „Ann. I" erhalten hatte (———)[1]), zusammengezeichnet

1) Die Ordinaten der Kurven von „Ann. I" sind gegenüber den Figuren von „Ann. I" um 3 Proz. verkleinert worden, da eine jetzt vorgenommene Nacheichung des Mc Leod ergeben hatte, daß die Angaben des Instruments um 3 Proz. zu klein waren.

worden. Die letzteren sind jedoch nur so weit als Kurvenzüge eingetragen als ich sie in „Ann. I“ glaubte als sichergestellt bezeichnen zu können. An Stelle des dort anschließenden punktierten Kurventeils sind hier die Originalpunkte (o) in der Darstellung aufgenommen worden. Ferner sind die beiden Punkte Hrn. Ramsauers (▽), die meine Messungen ergänzen, und gestrichelt die Kurven Hrn. Brodes eingetragen.

Vergleichen wir nun zusammengehörige Kurven entsprechend dem Ziel der Untersuchung, um die in der Einleitung aufgeführten drei Punkte soweit wie möglich zu klären.



Neuere Querschnittsmessungen an Wasserstoff

Eigene Messungen { „Ann. I“ mit Lenard-Methode . . . o o——
Diese Arbeit mit Ramsauer-Methode ———

Kurve Hrn. Brodes (vereinfachte Ramsauer-Methode) . — — —

Punkt Hrn. Ramsauers . . . . . ▽

Fig. 14

1. *Allgemeiner Kurvenverlauf.* Der Charakter der von mir in „Ann. I“ angegebenen Querschnittskurven für Stickstoff und Wasserstoff wird durch die magnetischen Messungen vollständig bestätigt. Bei Annäherung von höheren Geschwindigkeiten her zeigen meine beiden Stickstoffkurven zunächst einen im Durchschnitt horizontalen Verlauf mit flachem Maximum. Es schließt sich bei Unterschreitung von $2\sqrt{\text{Volt}}$ ein sehr steiler Anstieg

an und die Kurven fallen dann nach Überschreitung des hohen, scharfen Maximums schnell wieder ab. Entsprechend steigen meine beiden Wasserstoffkurven bei Annäherung von höheren Geschwindigkeiten zunächst hyperbelartig an, erreichen bei kleineren Geschwindigkeiten einen Maximalwert und fallen schließlich wieder ab. Bei beiden Gasen: Stickstoff und Wasserstoff, treten die Maxima bei kleinen Geschwindigkeiten so scharf hervor, daß der eventuell noch bestehende Zweifel an ihrem Vorhandensein wegen des Gegensatzes meiner früheren Messungen zu der von Hrn. Mayer gefundenen Konstanz des Querschnitts in diesem Gebiet mir jetzt vollständig beseitigt erscheint.

2. *Absoluthöhe der Kurven oberhalb 2,0 $\sqrt{Volt}$.* Der Absoluthöhe nach liegen meine neuen Kurven im Gebiet oberhalb 2,0 $\sqrt{\text{Volt}}$ durchgehend etwas tiefer als die von „Ann. I". Diese Unterschiede, die bei verschiedenen Geschwindigkeiten verschieden groß sind, schwanken ihrer Absolutgröße nach zwischen 0 und 15 Proz.

Eine prinzipielle Bedeutung ist, glaube ich, diesen Unterschieden nicht zuzusprechen. Schon deswegen nicht, weil man sonst erwarten müßte, daß die mit der magnetischen Methode gewonnenen Kurven höher liegen als die von „Ann. I", da in prinzipieller Hinsicht die magnetische Methode die Diffusion mit erfaßt und so höhere Werte liefern müßte. Allerdings hätte man bei einer genaueren Diskussion zu bedenken, daß dies zunächst nur für die mit „Ideal"-Apparaturen aufgenommenen Kurven gilt. Es wäre bei der magnetischen Apparatur der Einfluß der endlichen Strahl- bzw. Schlitzbreite, bei der Apparatur von „Ann. I" der Einfluß des sehr hohen Gegenfeldes auf diffundierende Elektronen eingehend zu untersuchen.[1])

Trotz dieser tieferen Lage der nach der magnetischen Methode gefundenen Kurven bleiben die von Hrn. Brode angegebenen Kurven in diesem Gebiet überall unter den meinigen, im Höchstwerte sogar 30 Proz.

3. *Anfangsverlauf unterhalb 2,0 $\sqrt{Volt}$.* Im Anfangsverlauf beanspruchten meine Messungen von „Ann. I" unter 1,75 $\sqrt{\text{Volt}}$ keine quantitative Richtigkeit mehr. Es konnte damals aus

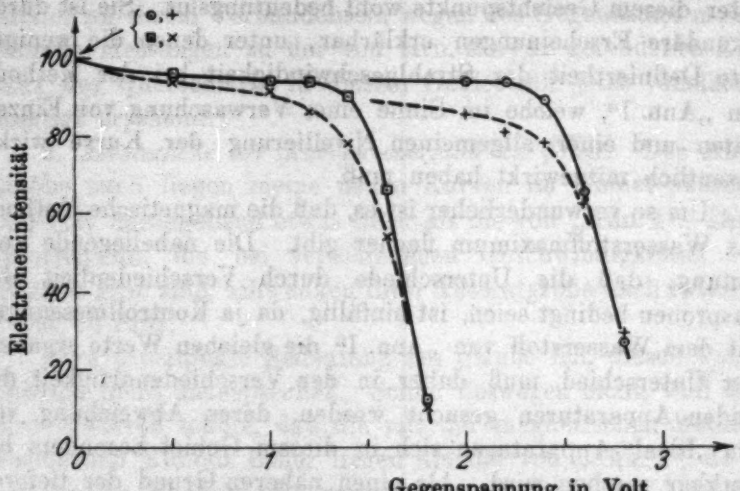
1) Vgl. „Ann. I" S. 541.

den Messungen nur gefolgert werden, daß bei Stickstoff und Wasserstoff ein Maximum vorhanden ist, was durch die magnetischen Messungen auch bestätigt worden ist. Ganz abgesehen hiervon ist es nicht zu erwarten, daß sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten besteht, die mit zwei so verschiedenartigen Methoden an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit erhalten wurden. Daher ist die weniger scharfe Ausprägung des Stickstoffmaximums bei den älteren Messungen unter diesem Gesichtspunkte wohl bedeutungslos. Sie ist durch sekundäre Erscheinungen erklärbar, unter denen die weniger gute Definiertheit der Strahlgeschwindigkeit bei der Methode von „Ann. I", welche im Sinne einer Verwaschung von Einzelheiten und einer allgemeinen Nivellierung der Kurve wirkt, wesentlich mitgewirkt haben muß.

Um so verwunderlicher ist es, daß die magnetische Methode das Wasserstoffmaximum flacher gibt. Die naheliegende Vermutung, daß die Unterschiede durch Verschiedenheit der Gasproben bedingt seien, ist hinfällig, da ja Kontrollmessungen mit dem Wasserstoff von „Ann. I" die gleichen Werte ergaben. Der Unterschied muß daher in der Verschiedenartigkeit der beiden Apparaturen gesucht werden, deren Abweichung von den „Ideal"-Apparaturen sich in diesem Gebiet besonders bemerkbar machen wird. Als einen näheren Grund der tieferen Lage der magnetisch ermittelten Kurve könnte man das Hineinwandern langsamster negativer Teilchen (Träger, Elektronen) in die Käfige vermuten. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden Gegenspannungskurven aufgenommen. Fig. 15 zeigt zwei Paare solcher Kurven, welche durch entsprechendes Aufladen der zusammengeschalteten Käfige erhalten worden sind. Wohl ist in beiden Fällen ein gewisses Absinken der Gaskurven gegenüber den Vakuumkurven zu bemerken, doch ist die Differenz[1]) zu klein und außerdem quantitativ so ähnlich, daß die Unter-

1) Würde man bei allen Messungen ein Gegenfeld zur Abschirmung dieser Elektronen benutzt haben, so wären die Querschnitte durchgehend größer gefunden worden. Damit wäre aber eine bessere Übereinstimmung der magnetisch gefundenen Kurven mit denen von „Ann. I" erzielt worden. Ich habe mich für die Hauptmessungen indessen nicht zur Anwendung eines Gegenfeldes entschließen können, da durch das Gegenfeld auch andersartige Beeinflussungen des Elektronenstrahls zu befürchten waren.

schiede wohl nicht in dieser Fehlerquelle der magnetischen Apparatur zu suchen sind. Danach glaube ich die Ursache des Unterschiedes mehr in der Apparatur von „Ann. I“ als der magnetischen suchen zu sollen, wofür auch spricht, daß der Abfall der Querschnittskurve des Wasserstoffs in „Ann. I“ bei kleinen Geschwindigkeiten weit schärfer erfolgt als es nach der relativ breiten Geschwindigkeitsverteilung des Elektronenstrahls zu erwarten gewesen wäre. Der Einwand, daß auch



Gegenspannungskurven am Durchgangskäfig

eines 2,0-Volt-Strahls ($v = 1{,}24\sqrt{\text{Volt}}$)	im Vakuum	—⊡—⊡—
	im Wasserstoff von 105 ZT	–×––×–
eines 3,0-Volt-Strahls ($v = 1{,}61\sqrt{\text{Volt}}$)	im Vakuum	—⊙—⊙—
	im Wasserstoff von 93 ZT	–+––+–

Fig. 15

Hrn. Brodes Kurve bis zur Untersuchungsgrenze — und damit über das von mir magnetisch festgelegte Maximum hinaus — weiter nach kleinen Geschwindigkeiten steil ansteigt, wird durch die Betrachtung der Brodeschen Originalpunkte geschwächt, indem die Meßpunkte durchaus die Tendenz einer Verflachung der Kurve in der Nähe des Maximums zeigen.

Die genaue Erklärung des Unterschiedes der beiden Querschnittskurven des Wasserstoffs, der — um es nochmals hervorzuheben — seine Grundursache darin haben wird, daß bei den beiden benutzten Methoden Absorption, Reflexion, Diffusion

und Geschwindigkeitsverluste in verschiedenartiger Weise zu einer Gesamtwirkung zusammengefaßt werden, dürfte weit über den Rahmen dieser Untersuchung hinausgehen. Diese Fragen müssen daher späteren Untersuchungen überlassen bleiben, die nach besonderen Methoden die Eigenschaften der Moleküle gegenüber langsamen Elektronen in ihren Einzelsummanden erforschen.[1])

Unbeeinflußt davon bleibt das Hauptergebnis meiner beiden Arbeiten, das sich auf dieses Anfangsgebiet bezieht:

Zwischen 1 und 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ geben die beiden benutzten, verschiedenartigen Methoden sowohl für Stickstoff als auch für Wasserstoff ein Querschnittsmaximum, das jetzt als durchaus sichergestellt gelten muß.

Zusammenfassung

1. Im Anschluß an meine mit einer abgeänderten Anordnung nach Hrn. Lenard ausgeführten Querschnittsmessungen an Wasserstoff und Stickstoff werden die Querschnittskurven dieser Gase (verschiedene Gasproben) mit der magnetischen Methode Hrn. Ramsauers ermittelt.

2. Die quantitativen Messungen werden bis zur Grenze der Zwei-Käfigmethode durchgeführt, die in diesem Falle bei 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ liegt.

3. Zur Erforschung des anschließenden Gebietes zwischen 1,5 und 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ werden zwei andere Benutzungsformen der magnetischen Methode ausgebildet:

a) Durch den Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungskurven mit und ohne Gas kann das Vorhandensein und die Lage etwaiger scharfer Maxima (wie beim Stickstoff) ermittelt werden.

b) Es wird eine intensitätsreichere *Ein*-Käfigmethode ausgebildet. Bei Wasserstoff und Stickstoff kann durch ihre Werte der quantitative Verlauf der Querschnittskurven weitergeführt werden, nachdem durch einen besonderen Vergleich mit der

1) Zur Trennung dieser Erscheinungen sind im Danziger Institut entsprechende Arbeiten in Gang gesetzt worden. Die eine davon, welche bei Wasserstoff eine sehr starke Abhängigkeit der Diffusion von der Elektronengeschwindigkeit ergeben hat, wird demnächst in den Annalen erscheinen.

Zwei-Käfigmethode hier die Anwendbarkeit dieser vereinfachten Meßart bewiesen ist.

4. Die erhaltenen Querschnittsmessungen sind in den Figg. 11 und 12 zu Kurven zusammengefaßt. Die Hauptergebnisse in Worten sind folgende:

a) *Wasserstoff:* Von großen Geschwindigkeiten her zunächst hyperbelartig ansteigender Verlauf bis $2\sqrt{\text{Volt}}$, daran anschließend nicht sehr steiles Maximum bei $\sim 1{,}7\sqrt{\text{Volt}}$.

b) *Stickstoff*: Von 7 bis $2\sqrt{\text{Volt}}$ im Durchschnitt Verlauf in gleicher Höhe mit flachem Maximum bei $\sim 4{,}4\sqrt{\text{Volt}}$, dann bei Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten schneller Anstieg zu sehr scharf ausgeprägtem Maximum bei $1{,}6\sqrt{\text{Volt}}$.

5. Diese Ergebnisse nach der magnetischen Methode werden mit denen der vorhergehenden Arbeit (und auch sonstigen Daten aus der Literatur) verglichen.

a) Die Übereinstimmung zwischen meinen nach den verschiedenen Methoden gefundenen Kurven — die an sich prinzipiell nicht identisch sind — ist im großen und ganzen gut. Es werden vollständig gleiche Kurvencharaktere und oberhalb $2\sqrt{\text{Volt}}$ auch praktisch gleiche Höhenlage gefunden.

b) Unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ bestehen Unterschiede in der Höhenlage und Schärfe der Maxima. Das Wasserstoffmaximum wird von der magnetischen Methode merklich flacher, das Stickstoffmaximum merklich schärfer gegeben, ohne daß für den Unterschied bei Wasserstoff bisher eine ausreichende Erklärung gefunden werden konnte.

Hrn. Prof. Ramsauer, der Helmholtz-Gesellschaft und der Reichsanstalt für Überlassung der reinen Gase spreche ich wie in dem ersten Teil dieser Arbeit meinen besten Dank aus. Besonders möchte ich auch Frl. Dipl.-Ing. Schrödter danken, die einen großen Teil der langwierigen Versuche gemeinsam mit mir durchgeführt hat.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im Februar 1927.

(Eingegangen 18. Februar 1927)

3. *Der Durchgang des Lichtes durch planparallele, isotrope, durchsichtige Platten;* *von Hans Goldschmidt*

§ 1

Im Kompendium der Physik hat W. Voigt[1]) allgemeine Ausdrücke für Reflexion und Brechung des Lichtes an einer planparallelen, isotropen, durchsichtigen, zwischen zwei verschiedenen Medien befindlichen Platte entwickelt. Diese Formeln sind mehrfach spezialisiert worden, um das von einer planparallelen Platte bestimmter Substanz reflektierte, absorbierte und hindurchgelassene Licht zahlenmäßig zu verfolgen. So hat unter anderem F. Kaempf[2]) in seiner Untersuchung der Doppelbrechung Kundtscher Spiegel der Berechnung des von dünnen Silberschichten reflektierten und hindurchgelassenen Lichts die Voigtschen Formeln zugrunde gelegt, und ebenso stützen sich A. Partzsch und W. Hallwachs[3]) in ihrer Arbeit über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten auf die von W. Voigt gegebenen Ableitungen.

Bei einer vor kurzem im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführten Arbeit über den Absorptionskoeffizienten des Lichtes und der Lichtelektronen durchsichtiger Platinschichten, über deren experimentelle Ergebnisse bereits an anderer Stelle[4]) berichtet worden ist, erwies es sich ebenfalls notwendig, Reflexion und Durchlässigkeit kathodisch auf Quarzplatten niedergeschlagener Platinschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Platins zu berechnen. Anfangs war versucht worden, diesen Rechnungen die von

1) W. Voigt, Kompendium der theoretischen Physik, II. Bd. S. 643. Leipzig 1896.

2) F. Kaempf, Ann. d. Phys. 16. S. 312. 1905.

3) A. Partzsch und W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 41. S. 247. 1913.

4) H. Goldschmidt und H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 137. 1926.

F. Kaempf und von A. Partzsch und W. Hallwachs getroffenen Spezialisierungen der W. Voigtschen Formeln zugrunde zu legen, die den Fall behandeln, daß sich eine durchsichtige Metallschicht (im vorliegenden Fall Platin) zwischen zwei verschiedenen Medien (Luft und Quarz) befindet. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Näherungsverfahren — nämlich die optische Grenze Quarz/Luft zu vernachlässigen — für die dünnsten Schichten nicht mehr zulässig ist.

Es erwies sich deshalb notwendig, den Durchgang des Lichtes durch zwei aufeinanderliegende, planparallele, isotrope Platten zunächst allgemein zu behandeln, um aus den gewonnenen Resultaten die für den vorliegenden Fall notwendigen Spezialisierungen ableiten zu können. Diese Rechnungen lehnen sich eng an die von W. Voigt für nur eine Platte angestellten Betrachtungen an und sollen, da sie zu teilweise umständlichen Ausdrücken führen, im folgenden nur gekürzt wiedergegeben werden.

§ 2. Durchgang des Lichts durch zwei planparallele, durchsichtige, isotrope, aufeinanderliegende Platten, die sich zwischen zwei verschiedenen Medien befinden

Eine ebene, inhomogene Welle einfarbigen Lichts von der Wellenlänge λ pflanzt sich im Medium I fort (Fig. 1b) und durchsetzt die Medien II und III, die zwei aufeinanderliegende, planparallele, durchsichtige, isotrope Platten repräsentieren.

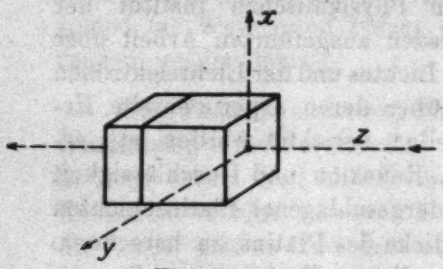


Fig. 1a

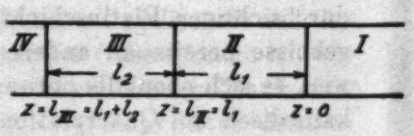


Fig. 1b

Es sind die Amplituden der an der Grenze I/II reflektierten und der an der Grenze III/IV austretenden, im Medium IV fortschreitenden Welle zu bestimmen. Über die Lage des gewählten Koordinatensystems unterrichtet Fig. 1a. Die XZ-Ebene ist als Einfallsebene gedacht. Die erste Grenzfläche (I/II)

sei die Ebene $z = l_{\text{I}} = 0$; die zweite (II/III) die Ebene $z = l_{\text{II}} = l_1$; die dritte (III/IV) die Ebene $z = l_{\text{III}} = l_1 + l_2$.

Die auf die 4 Medien bezüglichen Parameter sind durch die Indizes 1, 2, 3, 4 unterschieden.

Zuerst sollen die Normalkomponenten der einfallenden Welle betrachtet werden. Der einfacheren Schreibweise wegen ist davon abgesehen worden, dieselben — wie sonst üblich — mit dem Index „s" zu kennzeichnen.

Für die an den drei Grenzen $z = l_{\text{I}} = 0$; $z = l_{\text{II}} = l_1$ und $z = l_{\text{III}} = l_1 + l_2$ einfallenden und reflektierten Wellen sind — um in Übereinstimmung mit der von W. Voigt[1]) gewählten Schreibweise zu bleiben — folgende Ausdrücke anzusetzen:

Für die an der Grenze I/II einfallende und reflektierte Welle:

$$\text{(1)} \qquad \mathfrak{v}_1 = \mathfrak{E}_1 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_1 x + \mathfrak{C}_1 z}{o_1}\right)};$$

$$\text{(2)} \qquad \mathfrak{v}_{1r} = \mathfrak{R}_1 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_1 x - \mathfrak{C}_1 z}{o_1}\right)}; \quad o_1^2 = a_1,$$

für die in II einfallende und an der 2. Grenze reflektierte Welle:

$$\text{(3)} \qquad \mathfrak{v}_2 = \mathfrak{D}_2 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_2 x + \mathfrak{C}_2 z}{o_2}\right)};$$

$$\text{(4)} \qquad \mathfrak{v}_{2r} = \mathfrak{R}_2 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_2 x + \mathfrak{C}_2 z}{o_2}\right)}; \quad o_2^2 = a_2,$$

für die in III einfallende und an der 3. Grenze reflektierte Welle:

$$\text{(5)} \qquad \mathfrak{v}_3 = \mathfrak{D}_3 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_3 x + \mathfrak{C}_3 z}{o_3}\right)};$$

$$\text{(6)} \qquad \mathfrak{v}_{3r} = \mathfrak{R}_3 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_3 x - \mathfrak{C}_3 z}{o_3}\right)}; \quad o_3^2 = a_3,$$

für die im Medium IV fortschreitende Welle:

$$\text{(7)} \qquad \mathfrak{v}_4 = \mathfrak{D}_4 e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{\mathfrak{A}_4 x + \mathfrak{C}_4 z}{o_4}\right)}; \quad o_4^2 = a_4.$$

In vorstehenden Gleichungen sind $\mathfrak{A}_1$; $\mathfrak{A}_2$; $\mathfrak{A}_3$; $\mathfrak{A}_4$; $\mathfrak{C}_1$; $\mathfrak{C}_2$; $\mathfrak{C}_3$; $\mathfrak{C}_4$ als komplexe Richtungskosinus, o_1; o_2; o_3; o_4 als komplexe Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu deuten.

Im Verlauf der weiteren Rechnung soll gesetzt werden:

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}; \quad \mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}; \quad \mathfrak{D}_4 = \mathfrak{D}.$$

---

1) W. Voigt, a. a. O.

Die Grenzbedingungen lauten:

für $z = l_{\mathrm{I}} = 0$

$$(8)\quad \overline{v_1} + \overline{v_{1r}} = \overline{v_2} + \overline{v_{2r}}; \qquad a_1 \frac{\partial \overline{(v_1 + v_{1r})}}{\partial z} = a_2 \frac{\partial \overline{(v_2 + v_{2r})}}{\partial z},$$

für $z = l_{\mathrm{II}}$

$$(9)\quad \overline{v_2} + \overline{v_{2r}} = \overline{v_3} + \overline{v_{3r}}; \qquad a_2 \frac{\partial \overline{(v_2 + v_{2r})}}{\partial z} = a_3 \frac{\partial \overline{(v_3 + v_{3r})}}{\partial z},$$

für $z = l_{\mathrm{III}}$

$$(10)\quad \overline{v_3} + \overline{v_{3r}} = \overline{v_4}; \qquad a_3 \frac{\partial \overline{(v_3 + v_{3r})}}{\partial z} = a_4 \frac{\partial \overline{v_4}}{\partial z}.$$

Aus den Grenzbedingungen und dem Brechungsgesetz

$$(11)\quad \frac{\mathfrak{A}_1}{o_1} = \frac{\mathfrak{A}_2}{o_2} = \frac{\mathfrak{A}_3}{o_3} = \frac{\mathfrak{A}_4}{o_4}$$

ergeben sich für die Amplituden folgende 6 Gleichungen:

für $z = l_{\mathrm{I}} = 0$

$$(12)\quad \mathfrak{E} + \mathfrak{R} = \mathfrak{D}_2 + \mathfrak{R}_2,$$

$$(13)\quad \mathfrak{A}_1 \mathfrak{C}_1 (\mathfrak{E} - \mathfrak{R}) = \mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2 (\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{R}_2),$$

für $z = l_{\mathrm{II}}$

$$(14)\quad \mathfrak{D}_2 e_2^{-1} + \mathfrak{R}_2 e_2^{+1} = \mathfrak{D}_3 e_2'^{-1} + \mathfrak{R}_3 e_2'^{+1},$$

$$(15)\quad \mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2 (\mathfrak{D}_2 e_2^{-1} - \mathfrak{R}_2 e_2^{+1}) = \mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 (\mathfrak{D}_3 e_2'^{-1} - \mathfrak{R}_3 e_2'^{+1}),$$

für $z = l_{\mathrm{III}}$

$$(16)\quad \mathfrak{D}_3 e_3^{-1} + \mathfrak{R}_3 e_3^{+1} = \mathfrak{D} e_4^{-1},$$

$$(17)\quad \mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 (\mathfrak{D}_3 e_3^{-1} - \mathfrak{R}_3 e_3^{+1}) = \mathfrak{A}_4 \mathfrak{C}_4 \mathfrak{D} e_4^{-1}.$$

Darin ist zu setzen:

$$e_2 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_2}{o_2} \cdot l_{\mathrm{II}}}; \qquad e_2' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_2}{o_2} \cdot l_{\mathrm{II}}};$$

$$e_3 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_3}{o_3} \cdot l_{\mathrm{III}}}; \qquad e_3' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_4}{o_4} \cdot l_{\mathrm{III}}}.$$

Um die Amplitude $\mathfrak{R}$ der reflektierten und die Amplitude $\mathfrak{D}$ der austretenden Welle zu erhalten, ist es notwendig, aus den Gleichungen (12—17) die unbekannten Größen $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{D}_3$, $\mathfrak{R}_2$, $\mathfrak{R}_3$ zu eliminieren. Diese Aufgabe erfordert eine etwas umständliche, aber im Prinzip einfache Rechnung und liefert als Endresultat für die Amplitude $\mathfrak{R}$ der an der ersten Grenze reflektierten Welle die Gleichung

$$(18)\quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{(\mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 - \mathfrak{A}_4 \mathfrak{C}_4) e_2'^2 - (\mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 + \mathfrak{A}_4 \mathfrak{C}_4) e_2^2}{(\mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 + \mathfrak{A}_4 \mathfrak{C}_4) e_2^2 - (\mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3 - \mathfrak{A}_4 \mathfrak{C}_4) e_2'^2}$$

und für die Amplitude $\mathfrak{D}$ der im Medium IV sich fortpflanzenden Welle die Gleichung

$$(19) \qquad \mathfrak{D} = \mathfrak{E}\,\frac{8\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3 e_2^{+1} e_3^{+1} e_3'^{+1}}{(\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3+\mathfrak{A}_4\mathfrak{C}_4)e_3^2-(\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3-\mathfrak{A}_4\mathfrak{C}_4)e_3'^2}.$$

In diese allgemeinen Ausdrücke sind, um sie der zahlenmäßigen Auswertung zugänglich zu machen, die komplexen Fresnelschen Schwächungsfaktoren r einzusetzen. Diese lauten für senkrecht zur Einfallsebene schwingende Komponenten

$$(20) \qquad r_1^{\cdot} = \frac{\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1-\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2}{\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1+\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2}; \quad r_2 = \frac{\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2-\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3}{\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2+\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3}; \quad r_3 = \frac{\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3-\mathfrak{A}_4\mathfrak{C}_4}{\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3+\mathfrak{A}_4\mathfrak{C}_4}.$$

Löst man diese Formeln nach $\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1$; $\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2$ und $\mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3$ auf und setzt die erhaltenen Werte in die Gleichungen (18) und (19) ein, so folgt als Resultat:

$$(21) \qquad \mathfrak{R} = \mathfrak{E}\,\frac{r_3(1+r_1r_2e_2^2)e_2'^2+(r_1e_2^2+r_2)e_3^2}{(r_1r_2+e_2^2)e_3^2+r_3(r_1+r_2e_2^2)e_2'^2},$$

$$(22) \qquad \mathfrak{D} = \mathfrak{E}\,\frac{(1+r_1)(1+r_2)(1+r_3)e_2e_2'e_3e_3'}{(r_1r_2+e_2^2)e_3^2+r_3(r_1+r_2e_2^2)e_2'^2}.$$

Läßt man die Dicke der einen der 2 Platten Null werden, so gehen die Gleichungen (21) und (22) in die von W. Voigt (a. a. O.) für eine Platte abgeleiteten Ausdrücke über.

Für die Komponenten parallel zur Einfallsebene erhält man die gleichen Ausdrücke, weshalb von der Wiedergabe ihrer Berechnung abgesehen werden soll.

§ 3. Der Durchgang des Lichtes durch eine durchsichtige, auf eine planparallele Quarzplatte niedergeschlagene Metallschicht

Die im vorhergehenden Abschnitt erhaltenen allgemeinen Resultate sollen für einen Sonderfall spezialisiert werden. Auf eine planparallel geschliffene, senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte, die sich in Luft (Vakuum) befindet, ist eine durchsichtige Metallschicht niedergeschlagen. Es soll die Intensität des von dem Plattenpaar Quarz/Metall reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes unter Voraussetzung senkrechter Inzidenz berechnet werden. Nach den Schlußbemerkungen des vorhergehenden Paragraphen gelten die dabei zu entwickelnden Formeln sowohl für senkrecht, als auch parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht.

Für diesen Sonderfall lauten die Fresnelschen Schwächungsfaktoren, wenn man die Brechungsexponenten der 4 Medien mit $n_1 = 1$; n_2; n_3; $n_4 = 1$ bezeichnet, wie folgt:

$$(23) \qquad r_1 = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}; \quad r_2 = \frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2}; \quad r_3 = \frac{1 - n_3}{1 + n_3},$$

während für die Symbole e_2; e_2'; e_3; e_3' zu setzen ist:

$$e_2 = e^{2\pi i n_2 l_1/\lambda}; \quad e_2' = e^{2\pi i n_2 l_1/\lambda}; \quad e_3 = e^{2\pi i n_3 (l_1+l_2)/\lambda};$$

$$e_3' = e^{2\pi i (l_1+l_2)/\lambda}.$$

Damit gehen die Gleichungen (21) und (22) über in

$$(24) \qquad \mathfrak{R} = \mathfrak{E}\,\frac{r_3(1+r_1 r_2 e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda}) + (r_2 + r_1 e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2/\lambda}}{(r_1 r_2 + e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2/\lambda} + r_3 (r_1 + r_2 e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda})},$$

$$(25) \qquad \mathfrak{D} = \mathfrak{E}\,\frac{(1+r_1)(1+r_2)(1+r_3)\, e^{2\pi i n_2 l_1/\lambda} e^{2\pi i n_3 l_2/\lambda} e^{2\pi i (l_1+l_2)/\lambda}}{(r_1 r_2 + e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2/\lambda} + r_3 (r_1 + r_2 e^{4\pi i n_2 l_1/\lambda})}.$$

Um die Intensität des von dem Plattenpaar reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes zu berechnen, hat man mittels der Gleichungen (24) und (25) die Quadrate der Amplituden $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{D}$ zu bilden, indem man $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{D}$ mit den dazugehörigen konjugiert komplexen Werten — in Zukunft durch Striche kenntlich gemacht — multipliziert. Es sind also die Produkte $\mathfrak{R}\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{D}\mathfrak{D}'$ zu bilden, wobei zu beachten ist, daß allgemein die Intensität I in einem Medium mit dem Quadrat der Amplitude A durch die Gleichung

$$I = \frac{c}{8\pi} \cdot \frac{A^2}{n}$$

verknüpft ist (n = Brechungsexponent, c = Lichtgeschwindigkeit). Der Faktor $c/8\pi$ kann im weiteren Verlauf der Rechnung, da er sich aus den Intensitätsgleichungen heraushebt, unberücksichtigt bleiben. Die Intensität der einfallenden Welle soll stets gleich 1 angenommen werden.

Der Gang der Rechnung ist verschieden, je nachdem die Metallseite dem einfallenden Licht zu- oder abgewandt ist. Im ersten Fall, bei dem der Lichtstrahl das Plattenpaar in der Richtung Metallschicht/Quarz durchsetzt, soll die Stellung der zwei Platten „Schicht vorn", im zweiten Fall mit „Schicht hinten" bezeichnet werden.

a) Reflektiertes und hindurchgelassenes Licht in der Stellung „Schicht hinten“

In diesem Falle ist zu setzen

$n_2 = n_Q$ Brechungsexponent des Quarzes,
$n_3 = N(1 - i\varkappa)$ „ „ Metalls,
$l_1 = l$ Dicke der Quarzplatte,
$l_2 = l_M$ Dicke der Metallschicht.

Führt man zur Vereinfachung der Darstellung die Symbole ein

$$X = 4\pi n_Q l/\lambda$$
$$Y = 4\pi N l_M/\lambda$$
$$Z = 4\pi N_\varkappa l_M/\lambda,$$

so erhält man für die Intensität des reflektierten Lichtes

$$(26)\quad \left\{ R_h = \mathfrak{R}\mathfrak{R}_h' = \frac{\{r_3(1+r_1r_2e^{iX})+(r_2+r_1e^{iX})e^{iY}e^{Z}\}\{r_2'(1+r_1'r_2'e^{-iX})+(r_2'+r_1'e^{-iX})e^{-iY}e^{Z}\}}{\{(r_1r_2+e^{iX})e^{iY}e^{Z}+r_3(r_1+r_2e^{iX})\}\{(r_1'r_2'+e^{-iX})e^{-iY}e^{Z}+r_3'(r_1'+r_2'e^{-iX})\}} \right.$$

und für die Intensität des aus dem Metall austretenden Lichtes

$$(27)\quad \left\{ D_h = \mathfrak{D}\mathfrak{D}_h' = \frac{(1+r_1)(1+r_2)(1+r_3)(1+r_1')(1+r_2')(1+r_3')e^{Z}}{\{(r_1r_2+e^{iX})e^{iY}e^{Z}+r_3(r_1+r_2e^{iX})\}\{(r_1'r_2'+e^{-iX})e^{-iY}e^{Z}+r_3'(r_1'+r_2'e^{-iX})\}} \right.$$

b) Reflektiertes und hindurchgelassenes Licht in der Stellung „Schicht vorn“

Befindet sich die Metallschicht vorn, die Quarzplatte hinten, so ist zu setzen

$n_2 = N(1 - i\varkappa)$ Brechungsexponent des Metalls,
$n_3 = n_Q$ „ „ Quarzes,
$l_1 = l_M$ Dicke der Metallschicht,
$l_2 = l$ Dicke der Quarzplatte.

Schreibt man zum Unterschied gegen den ersten Fall die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten mit griechischen Buchstaben, so erhält man für die Intensität des reflektierten Lichtes

$$(28)\quad \left\{ R_v = \Re \Re_v' = \frac{\{\varrho_3(1+\varrho_1\varrho_2 e^{iY}e^{Z})+(\varrho_2+\varrho_1 e^{iY}e^{Z})e^{iX}\}\{\varrho_3'(1+\varrho_1'\varrho_2' e^{-iY}e^{Z})+(\varrho_2'+\varrho_1' e^{-iY}e^{Z})e^{-iX}\}}{\{(\varrho_1\varrho_2+e^{iY}e^{Z})e^{iX}+\varrho_3(\varrho_1+\varrho_2 e^{iY}e^{Z})\}\{(\varrho_1'\varrho_2'+e^{-iY}e^{Z})e^{-iX}+\varrho_3'(\varrho_1'+\varrho_2' e^{-iY}e^{Z})\}} \right.$$

und für die Intensität des aus der Quarzplatte austretenden Lichtes

$$(29)\quad \left\{ D_v = \mathfrak{D}\mathfrak{D}_v' = \frac{(1+\varrho_1)(1+\varrho_2)(1+\varrho_3)(1+\varrho_1')(1+\varrho_2')(1+\varrho_3')e^{Z}}{\{(\varrho_1\varrho_2+e^{iY}e^{Z})e^{iX}+\varrho_3(\varrho_1+\varrho_2 e^{iY}e^{Z})\}\{(\varrho_1'\varrho_2'+e^{-iY}e^{Z})e^{-iX}+\varrho_3'(\varrho_1'+\varrho_2' e^{-iY}e^{Z})\}} \right.$$

Multipliziert man in vorstehenden vier Intensitätsgleichungen die Klammern aus und berücksichtigt, daß

$$r_1 = -\varrho_3; \quad r_2 = -\varrho_2; \quad r_3 = -\varrho_1$$

ist, so erkennt man, daß die Nenner aller vier Brüche einander gleich sind, ein Umstand, der die zahlenmäßige Auswertung dieser umständlichen Formeln wesentlich erleichtert.

Da in den beiden Ausdrücken (27) und (29) für das aus dem Plattenpaar austretende Licht auch die Zähler der Brüche gleich sind, so folgt, daß das Licht in beiden Richtungen aus dem Plattenpaar mit gleicher Intensität austritt, während die absorbierten Lichtintensitäten in beiden Richtungen infolge der verschiedenen reflektierten Lichtmengen ungleich sind.

Wird in den Formeln (26—29) die Multiplikation der Klammern ausgeführt, so erhält man nachstehende Gleichungen (31—33) als Endresultat. Infolge des großen Umfangs der Ausdrücke ist es notwendig, diese Brüche in symbolischer Schreibweise darzustellen. Alle Formeln sind — der einfacheren Schreibweise wegen — in den Brechungsexponenten r_1; r_2; r_3 wie sie für den Fall „Schicht hinten“ gelten, geschrieben. Sie sind nach Potenzen von $e^{Z} = e^{4\pi N \varkappa l_M/\lambda}$ geordnet und sind nur scheinbar imaginär, da alle aus den Reflexionskoeffizienten r_2, r_2', r_3, r_3' gebildeten Differenzen den Faktor i enthalten. Die auf S. 953 eingeführten Symbole

$$X = 4\pi n_Q l/\lambda$$
$$Y = 4\pi N l_M/\lambda$$
$$Z = 4\pi N \varkappa l_M/\lambda$$

sind zur Vereinfachung der Darstellung beibehalten worden.

Führt man ferner folgende Abkürzungen ein

$$
(30)\quad
\begin{cases}
A = r_1^2 + r_2 r_2' + r_1(r_2 + r_2')\cos X + i r_1(r_2 - r_2')\sin X, \\
B = (1 + r_1)^2(1 + r_2)(1 + r_2')(1 + r_3)(1 + r_3'), \\
B_0 = \{(r_2 r_3 + r_2' r_3') + r_1^2(r_2 r_3' + r_2' r_3)\}\cos Y \\
\qquad + i\{-(r_2 r_3 - r_2' r_3') + r_1^2(r_2 r_3' - r_2' r_3)\}\sin Y, \\
B_1 = \{r_1^2(r_2 r_3 + r_2' r_3') + (r_2 r_3' + r_2' r_3)\}\cos Y \\
\qquad + i\{-r_1^2(r_2 r_3 - r_2' r_3') + (r_2 r_3' - r_2' r_3)\}\sin Y, \\
B_2 = r_1(1 + r_2 r_2')\cos X\{(r_3 + r_3')\cos Y + i(r_3 - r_3')\sin Y\}, \\
B_3 = r_1(1 - r_3 r_3')\sin X\{+i(r_3 - r_3')\cos Y - (r_3 + r_3')\sin Y\}, \\
C = 1 + r_1^2 r_2 r_2' + r_1(r_2 + r_2')\cos X + i r_1(r_2 - r_2')\sin X
\end{cases}
$$

und bezeichnet die Ausdrücke, die sich von den vorstehenden nur durch das negative Vorzeichen des den Faktor i enthaltenden Gliedes unterscheiden, mit A^*; B_1^*; B_2^*; B_3^* und C^*, also

$A^* = r_1^2 + r_2 r_2' + r_1(r_2 + r_2')\cos X - i r_1(r_2 - r_2')\sin X$ usw.,

so ergeben sich folgende Gleichungen:

Intensität des durchgehenden Lichts

$$
(31)\qquad D_v = D_h = \frac{B e^Z}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}},
$$

Intensität des reflektierten Lichts bei „Schicht vorn"

$$
(32)\qquad R_v = \frac{A + (B_1^* + B_2 + B_3) e^Z + r_3 r_3' C e^{2Z}}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}},
$$

Intensität des reflektierten Lichts bei „Schicht hinten"

$$
(33)\qquad R_h = \frac{r r_3' C + (B_1 + B_2^* + B_3^*) e^Z + A^* e^{2Z}}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}}.
$$

Eine Darstellung der Gleichungen (31 — 33) in Determinantenform ist ebenfalls möglich, aber weniger übersichtlicher als die vorstehende symbolische Schreibweise.

Bei der zahlenmäßigen Auswertung dieser Formeln kann leicht eine Schwierigkeit eintreten. Ist nämlich die den praktischen Versuchen dienende Quarzplatte nicht auf Interferenzfähigkeit parallel geschliffen — und das dürfte zumeist der Fall sein — so ist es nicht ohne weiteres möglich, für $\cos X = \cos 4\pi n_Q l/\lambda$ und $\sin X = \sin 4\pi n_Q l/\lambda$ bestimmte Zahlenwerte anzugeben, da das Verhältnis l/λ nicht mehr definiert

ist. In diesem Falle wird — da die Oberfläche der Platte als uneben und rauh gegenüber der Wellenlänge des Lichts anzusehen ist — $\cos X$ (ber. $\sin X$) einem Mittelwert M (ber. M') zustreben, der in folgender einfacher, wenn auch nicht völlig exakter Weise bestimmt werden kann.

Berechnet man aus den Formeln (26) oder (28) [bzw. (32) oder (33)] das von einer Quarzplatte reflektierte Licht, indem man die Dicke der Metallschicht $l_M = 0$ setzt, so erhält man

$$R_v = R_h = R^2 = \frac{2r^2(1-\cos X)}{1-2r^2\cos X + r^4}. \tag{34}$$

Bei ungenau geschliffener Quarzplatte, also bei nicht eindeutig bestimmtem Verhältnis l/λ ist $\cos X$ durch den Mittelwert M zu ersetzen. Damit geht Gleichung (34) über in

$$R^2 = \frac{2r^2(1-M)}{1-2r^2M+r^4}. \tag{34a}$$

Für das Reflexionsvermögen einer planparallelen, isotropen, durchsichtigen Platte kann man nun mittels einer Reihenentwicklung — indem man die unendlichen vielen Reflexionen und Brechungen, die ein auf die Platte senkrecht einfallender Strahl erleidet, verfolgt — folgende Formel ableiten:

$$R'^2 = \frac{2r^2}{(1+r^2)^2}. \tag{35}$$

Zu dem gleichen Ausdruck gelangt W. Voigt[1]) durch eine Spezialisierung seiner für den Durchgang des Lichtes durch eine planparallele Platte aufgestellten Formeln. Man erkennt, daß (34a) in (35) übergeht, wenn man setzt:

$$M = r^2, \tag{36a}$$

woraus weiterhin folgt:

$$M' = \pm\sqrt{1-r^4}. \tag{36b}$$

Die Rechnung zeigt, daß die Quadratwurzel mit positivem Vorzeichen einzuführen ist.

Die vorstehenden Betrachtungen haben dazu geführt, bei der zahlenmäßigen Auswertung der Formeln (31) bis (33), die darin auftretenden Größen $\cos X$ und $\sin X$ durch die mittels Gleichung (36a) und (36b) definierten Mittelwerte M und M' zu ersetzen.

1) W. Voigt, Kompendium d. theoret. Physik 2. S. 648.

§ 4. Der Durchgang des Lichtes durch mehrere planparallele, isotrope, durchsichtige Platten, die sich zwischen zwei verschiedenen Medien befinden

Nachstehend sind die Formeln zusammengestellt, die es gestatten, die Amplituden des Lichtes zu berechnen, das von 1—3 planparallelen, aufeinanderliegenden, durchsichtigen, isotropen Platten reflektiert und hindurchgelassen wird.

Den Formeln liegt die Annahme zugrunde, daß eine ebene, inhomogene Welle einfarbigen Lichtes im Medium I sich fortpflanzt und der Reihe nach die folgenden Medien durchsetzt (vgl. Fig. 2).

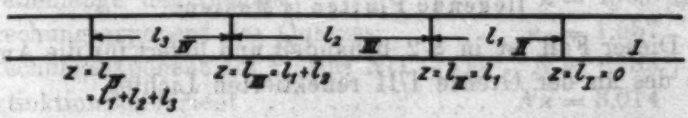


Fig. 2

Die begrenzenden Ebenen der einzelnen Medien haben — in Übereinstimmung mit der auf S. 949 gegebenen Ableitung — die Gleichungen:

$$z = l_{\mathrm{I}} = 0; \qquad z = l_{\mathrm{II}} = l_1; \qquad z = l_{\mathrm{III}} = l_1 + l_2;$$
$$z = l_{\mathrm{IV}} = l_1 + l_2 + l_3.$$

Behält man die in § 2 gegebene Schreibweise bei, bezeichnet also die aus den komplexen Richtungskosinus $\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}_2$, $\mathfrak{A}_3$ usw. zusammengesetzten Fresnelschen Schwächungsfaktoren für normal zur Einfallsebene schwingendes Licht mit

$$r_1 = \frac{\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2}{\mathfrak{A}_1\mathfrak{C}_1 + \mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2}; \qquad r_2 = \frac{\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2 - \mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3}{\mathfrak{A}_2\mathfrak{C}_2 + \mathfrak{A}_3\mathfrak{C}_3} \quad \text{usw.}$$

und benutzt die auf S. 950 eingeführten Symbole

$$e_2 = e^{\frac{2\pi i}{\tau}\cdot\frac{\mathfrak{C}_2}{o_2}\cdot l_{\mathrm{II}}}; \qquad e_2' = e^{\frac{2\pi i}{\tau}\cdot\frac{\mathfrak{C}_2}{o_2}\cdot l_{\mathrm{II}}}; \qquad e_3 = e^{\frac{2\pi i}{\tau}\cdot\frac{\mathfrak{C}_3}{o_3}\cdot l_{\mathrm{III}}};$$
$$e_3' = e^{\frac{2\pi i}{\tau}\cdot\frac{\mathfrak{C}_3}{o_3}\cdot l_{\mathrm{III}}} \quad \text{usw.},$$

so ergeben sich folgende Fälle:

a) Die einfallende Welle durchsetzt nur 1 Platte (3 Medien)

Diesen Fall, auf dem sich die übrigen aufbauen, hat W. Voigt berechnet. Man erhält für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E}\frac{r_1 e_2^2 + r_2}{r_1 r_2 + e_2^2} \tag{37}$$

und für die Amplitude des sich im Medium III fortpflanzenden Lichtes

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}\frac{(1+r_1)(1+r_2)e_2 e_2'}{r_1 r_2 + e_2^2}. \tag{38}$$

Diese Formeln gelten, wie auch die folgenden, sowohl für die normal, als auch die parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponenten des Lichtes.

b) Die einfallende Welle durchsetzt zwei aufeinander liegende Platten (4 Medien).

Dieser Fall ist in § 2 behandelt und liefert für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E}\frac{r_3(1 + r_1 r_2 e_2^2) e_2'^2 + (r_1 e_2^2 + r_2) e_3^2}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_3 (r_1 + r_2 e_2^2) e_2'^2} \tag{39}$$

und für die Amplitude des im Medium IV sich fortpflanzenden Lichtes

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}\frac{(1+r_1)(1+r_2)(1+r_3) e_2 e_2' e_3 e_3'}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_3 (r_1 + r_2 e_2^2) e_2'^2}. \tag{40}$$

c) Die einfallende Welle durchsetzt drei aufeinander liegende Platten (5 Medien)

Man erhält für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{E}\frac{(1 + r_1 r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2 + (r_1 e_2^2 + r_2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2}{(r_1 r_2 + e_2^2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2 + (r_1 + r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2} \tag{41}$$

und für die Amplitude des im Medium V sich fortpflanzenden Lichtes

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{C}\frac{(1+r_1)(1+r_2)(1+r_3)(1+r_4) e_2 e_2' e_3 e_3' e_4 e_4'}{(r_1 r_2 + e_2^2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2 + (r_1 + r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2}. \tag{42}$$

Dieser letzte Fall (5 Medien) ist berechnet worden einmal, um die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau vorstehender Formeln überblicken zu können, und zweitens, da Spezialfälle desselben von praktischem Interesse sind, zum Beispiel der Durchgang des Lichtes durch zwei planparallele, durchsichtige Platten gleicher Substanz, die durch eine Luftschicht getrennt sind.

§ 5. Theoretische Werte des reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes einer auf Quarz niedergeschlagenen, durchsichtigen Platinschicht als Funktion der Schichtdicke des Platins

Die in § 3, S. 955, gewonnenen Formeln (30) bis (33) sind dazu benutzt worden, um das von einer durchsichtigen Platinschicht reflektierte und hindurchgelassene Licht unter der Voraussetzung $\perp$ Inzidenz zu berechnen. Die Platinschicht ist auf einer planparallelen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzscheibe von 1 mm Dicke niedergeschlagen. Die Rechnung ist mit folgenden Zahlenwerten ausgeführt:

Wellenlänge des Lichtes . . . . . $\lambda = 406{,}6\ \mu\mu$
Brechungsexponent des Quarzes . . . . . $n_Q = 1{,}557$
Brechungsexponent des Platins $N(1 - ix)$ $N = 1{,}783$[1])
Extinktionskoeffizient . . . . . $Nx = 3{,}014$

Die erhaltenen Resultate (durchgehendes und reflektiertes Licht in Prozenten der einfallenden Intensität) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt und in der Fig. 3 durch die drei ausgezogenen Kurven wiedergegeben.

Tabelle 1

Schichtdicke des Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“	Schichtdicke des Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“
0	0,909	0,089	0,089	10	0,327	0,091	0,289
1	0,816	0,047	0,085	12	0,272	0,129	0,338
2	0,732	0,022	0,103	15	0,208	0,183	0,403
3	0,657	0,010	0,109	18	0,160	0,231	0,455
4	0,592	0,009	0,131	20	0,135	0,258	0,484
5	0,534	0,013	0,155	25	0,088	0,311	0,540
6	0,482	0,024	0,182	30	0,057	0,343	0,566
7	0,437	0,038	0,208	40	0,024	0,373	0,588
8	0,396	0,045	0,226				

Besonders charakteristisch ist der Verlauf des reflektierten Lichtes in der Stellung „Schicht hinten“. Man erkennt ein ausgeprägtes Minimum der Reflexion bei einer Schichtdicke von etwa 4 $\mu\mu$, eine Unstetigkeitsstelle bei 7 $\mu\mu$ und findet,

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. S. 432. 1902; vgl. auch Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. II. S. 905.

daß erst bei einer Schichtdicke von ungefähr 10 $\mu\mu$ der ursprüngliche Betrag der Reflexion (etwa 9 Proz.) wieder erreicht ist.

Diese 3 Kurven zeigen noch nicht den genauen Verlauf der reflektierten und hindurchgelassenen Intensität, da bei ihrer Ableitung die Quarzabsorption vernachlässigt worden ist. Soll dieselbe berücksichtigt werden, so muß der Brechungsexponent des Quarzes als komplexe Größe, also etwa in der Form

$$n_Q = n(1 - i\gamma)$$

eingeführt werden. Um die ohnehin umständliche Zahlenrechnung nicht noch mehr zu erschweren, ist jedoch die Quarzabsorption unberücksichtigt gelassen worden, zumal der dadurch entstehende Fehler bei der geringen Absorption der dünnen Quarzscheibe für violettes Licht (406,6 $\mu\mu$) nur gering ist.

Berechnet man zum Vergleich das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen einer auf Quarz befindlichen Platinschicht mit den gleichen Zahlenwerten nach der 1-Plattentheorie [Formeln (37) und (38), S. 958], also unter Vernachlässigung der Reflexionsgrenze Quarz/Luft, wie dies z. B. Partzsch und Hallwachs[1]) getan haben, so erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 2

Schichtdicke Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“	Schichtdicke Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“
0	0,952	0,047	0,047	10	0,310	0,137	0,329
1	0,888	0,022	0,093	12	0,256	0,180	0,374
2	0,740	0,012	0,099	15	0,192	0,221	0,428
3	0,656	0,015	0,131	18	0,148	0,283	0,474
4	0,584	0,021	0,162	20	0,121	0,316	0,488
5	0,522	0,035	0,193	25	0,079	0,380	0,541
6	0,468	0,053	0,235	30	0,051	0,417	0,565
7	0,421	0,072	0,251	40	0,021	0,450	0,585
8	0,380	0,094	0,280				

In Fig. 3 sind diese Werte durch die drei gestrichelt gezeichneten Kurven dargestellt. Man erkennt, daß man für das reflektierte Licht „Schicht vorn“ bei größerer Schichtdicke

1) A. Partzsch u. W. Hallwachs, a. a. O.

(oberhalb 20 $\mu\mu$) und für das durchgehende Licht nach beiden Theorien (1- und 2-Plattentheorie) ungefähr die gleichen Werte erhält. Hingegen sind die Abweichungen beim reflektierten Licht in der Stellung „Schicht vorn" unterhalb 20 $\mu\mu$ und beim reflektierten Licht „Schicht hinten", sehr beträchtlich. Das

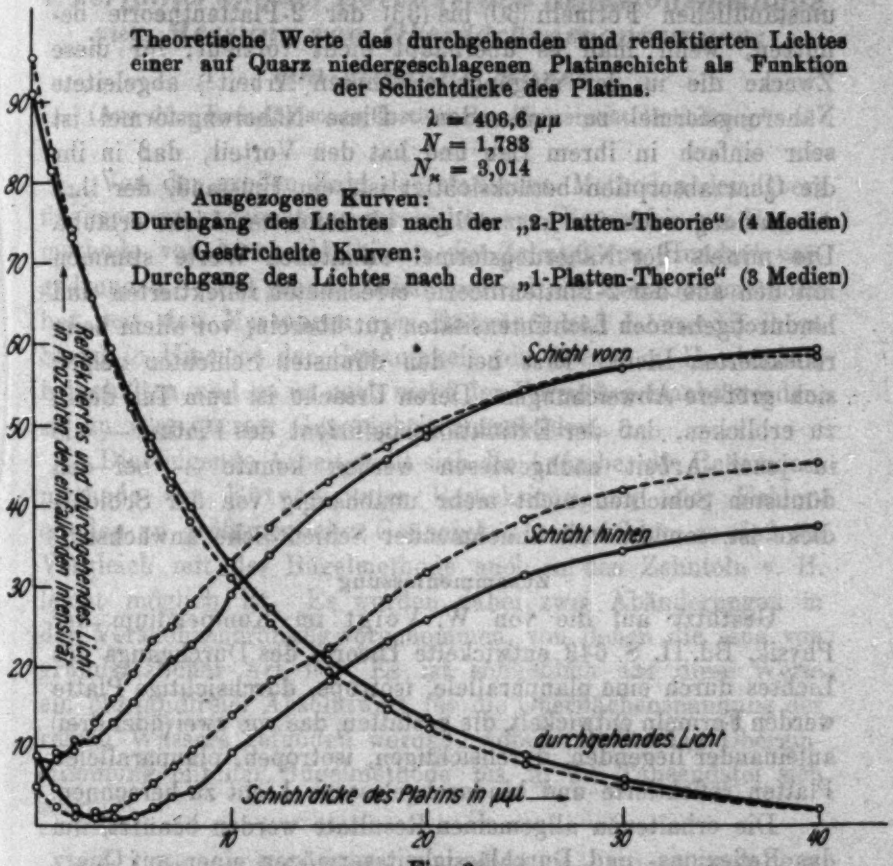


Fig. 3

nach der 1-Plattentheorie berechnete reflektierte Licht zeigt im allgemeinen zu hohe Werte, und das Minimum der Reflexion in der Stellung „Schicht hinten" ist stark nach kurzen Schichtdicken zu (2 $\mu\mu$) verschoben.

Bei der Größe dieser Abweichung dürfte es daher im allgemeinen nicht angängig erscheinen, die nach der 1-Plattentheorie erhaltenen Kurven zu benutzen, um aus ihnen — bei bekanntem, experimentell bestimmtem Reflexions- und Durch-

lässigkeitsvermögen — die Dicke durchsichtiger, auf Quarz niedergeschlagener Platinschichten zu ermitteln.

Man wird also immer dann, wenn es sich um größere Genauigkeit handelt, zur Dickenbestimmung durchsichtiger, auf einer Trägersubstanz niedergeschlagenen Metallschichten die umständlichen Formeln (30) bis (33) der 2-Plattentheorie benutzen, wenn man es überhaupt nicht vorzieht, für diese Zwecke die in der eingangs erwähnten Arbeit[1]) abgeleitete Näherungsformel zu verwenden. Diese Näherungsformel ist sehr einfach in ihrem Bau und hat den Vorteil, daß in ihr die Quarzabsorption berücksichtigt ist, ein Umstand, der ihre Anwendung auch für kurzwelliges ultraviolettes Licht erlaubt. Die mittels der Näherungsformel erhaltenen Werte stimmen mit den aus der 2-Plattentheorie errechneten reflektierten und hindurchgehenden Lichtintensitäten gut überein, vor allem beim reflektierten Licht. Erst bei den dünnsten Schichten zeigen sich größere Abweichungen. Deren Ursache ist zum Teil darin zu erblicken, daß der Extinktionskoeffizient des Platins — wie in jener Arbeit nachgewiesen werden konnte — bei den dünnsten Schichten nicht mehr unabhängig von der Schichtdicke ist, sondern mit abnehmender Schichtdicke anwächst.

Zusammenfassung

Gestützt auf die von W. Voigt im Kompendium der Physik, Bd. II. S. 643 entwickelte Theorie des Durchgangs des Lichtes durch eine planparallele, isotrope, durchsichtige Platte werden Formeln entwickelt, die gestatten, das von zwei (oder drei) aufeinander liegenden, durchsichtigen, isotropen, planparallelen Platten reflektierte und hindurchgelassene Licht zu berechnen.

Die erhaltenen allgemeinen Resultate werden benützt, um das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen einer auf Quarz niedergeschlagenen Metallschicht (Platin) bei senkrechter Inzidenz des Lichtes zahlenmäßig zu bestimmen.

Hrn. Prof. Dember sage ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir gegebenen Anregungen meinen besten Dank.

Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, Februar 1927.

1) H. Goldschmidt u. H. Dember, a. a. O.

(Eingegangen 22. Februar 1927)

4. *Verfeinerung der Eötvösschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen;* *von Helmut Moser*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg[1])

Von der großen Zahl der statischen Methoden der Oberflächenspannungsmessung ist bisher nur die verfeinerte Bügelmethode von Lenard[2]) bis in die Zehntel von Hundert vorgedrungen.[3]) Die grundsätzlich einwandfreie Reflexionsmethode hat seit den Messungen von Eötvös[4]) und Lenard[5]) ihren Stand in Hinsicht der Genauigkeit von etwa 1 v. H. ziemlich beibehalten und es ist noch nicht der Versuch gemacht worden, sie zu vergrößerter Genauigkeit auszubilden.

Die folgende Arbeit stellt sich die Aufgabe, die Reflexionsmethode von Eötvös unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen zu größtmöglicher Genauigkeit auszubilden, so daß ein Vergleich mit der Bügelmethode auch in den Zehnteln v. H. leicht möglich ist. Es wurden dabei zwei Abänderungen in der Versuchsanordnung vorgenommen, von denen die eine von grundsätzlicher Art ist. Es ist schließlich auf diese Weise ein einwandfreier Absolutwert für die Oberflächenspannung des reinen Wassers gefunden worden, wobei vollständige Übereinstimmung mit der Bügelmethode bis in die Tausendstel sich zeigte.[6])

1) I. Teil der Heidelberger Dissertation, der Naturw.-Math. Fak. vorgelegt am 7. I. 1927.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381 ff. 1924.

3) Siehe die Kritik der Methoden der Oberflächenspannungsmessung bei P. Lenard, a. a. O.

4) R. v. Eötvös, Math. és természetl értesitö 8, Heft 4. (Eine kurze Beschreibung der Methode findet sich in Wied. Ann. 27. S. 448. 1886.)

5) P. Lenard, a. a. O. S. 384 (Note 1), 386.

6) Vgl. hierzu eine demnächst in den Annalen erscheinende Arbeit über den „Absolutwert der Oberflspg. des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur".

Schon Hr. Lenard[1]) hat auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die einer Durchführung der Reflexionsmethode zu größter Genauigkeit im Wege stehen. Es kommt bei dieser

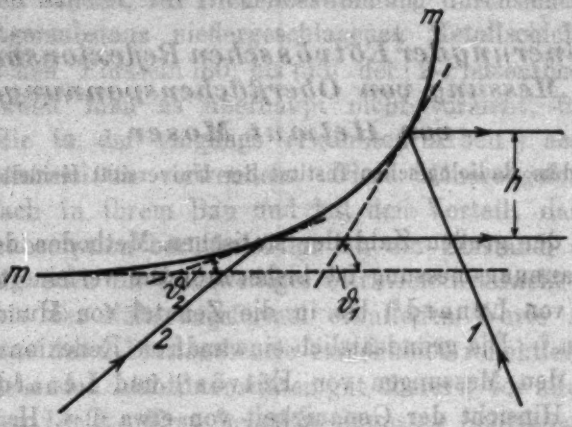


Fig. 1

Methode darauf an, den vertikalen Abstand h (Fig. 1) der Reflexe zweier Strahlen 1 und 2, die den Flüssigkeitsmeniskus $m\,m$ unter bekannten Richtungen getroffen haben, zu messen. Der Abstand der beiden Reflexe beträgt im günstigsten Falle 2,8 mm und kommt in der Oberflächenspannungsformel in der zweiten Potenz vor, so daß er, will man zu einer Genauigkeit von ein Zehntel v. H. gelangen, auf 0,0015 mm genau, also mit starker Vergrößerung, gemessen werden muß. Dieser Messung treten jedoch mehrere Schwierigkeiten entgegen.

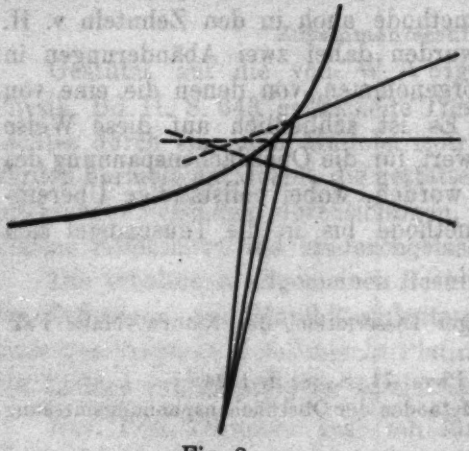


Fig. 2

Das Licht der beiden Reflexe ist sehr inhomozentrisch (vgl. Fig. 2) und macht daher ein scharfes Einstellen bei wachsender Ver-

1) P. Lenard, a. a. O. S. 384.

größerung immer weniger möglich. Bei sehr starker Vergrößerung treten schließlich Interferenzerscheinungen auf, so daß die Einstellgenauigkeit durch die Grobheit des Lichtes begrenzt wird. Schon bei der Durchführung der ursprünglichen von Eötvös angegebenen Form der Methode (im folgenden mit Reflexionsmethode I bezeichnet) konnte diesem Übelstande teilweise durch Anbringen einer geeigneten Blende am Objektiv des Beobachtungsmikroskops abgeholfen werden. Da hierbei noch mit kathetometrischer Parallelverschiebung gearbeitet wurde, zeigte sich die weitere Schwierigkeit, die Sehrichtungen genügend genau parallel und horizontal zu halten. Es wurde daher eine solche Parallelverschiebung des Beobachtungsmikroskops durch meßbares Senken der Flüssigkeitsoberfläche ersetzt und also ganz vermieden, und es ist dies in der ersten Abänderung der Versuchsanordnung geschehen (Reflexionsmethode II). Nicht ohne Einfluß auf die Messung sind die Wände des Glastroges, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, da sie von den zu messenden Lichtstrahlen durchsetzt werden. Sie müssen planparallel sein und vertikal stehen. Wenn letzteres nicht genügend genau der Fall war, konnten Korrektionen angebracht werden. Vollständig ausgeschlossen war jedoch ein Einfluß der Trogwände bei der grundsätzlichen Abänderung der Methode durch Messung des horizontalen Abstandes zweier vertikal reflektierter Strahlen. (Reflexionsmethode III).[1])

A. Reflexionsmethode I (nach Eötvös)

Aus dem Vertikalabstand h (Fig. 1) zweier an einem Meniskus horizontal reflektierter Strahlen und den Winkeln ϑ_1 und ϑ_2, die die Tangenten an den reflektierenden Stellen mit der Horizontalen bilden, ergibt sich die Oberflächenspannung α einer Flüssigkeit vom spez. Gewichte s nach der Formel:

$$(1) \qquad \alpha = \left[\frac{h}{2\left(\sin\frac{\vartheta_1}{2} - \sin\frac{\vartheta_2}{2}\right)}\right]^2 \cdot (s - s')\frac{mg}{mm}$$

s' bedeutet die Dichte der den Meniskus umgebenden Luft.

1) R. v. Eötvös erwähnt, daß er eine solche Abänderung bei speziellen Untersuchungen getroffen habe. Wied. Ann. 27. S. 451. 1886.

1. Versuchsanordnung

Zur Messung der Höhendifferenz h diente ein Kathetometer mit kleinem Skalenbereich. Das Beobachtungsmikroskop m mit etwa 50facher Vergrößerung lag an vier Punkten unterstützt in der Fassung f und war darin um seine Achse drehbar. Die Wasserwage w konnte zum Nachweis kleiner Drehungen oben aufgesetzt werden. Die Vertikalverschiebung des Beobachtungsmikroskops wurde durch eine Schraube v

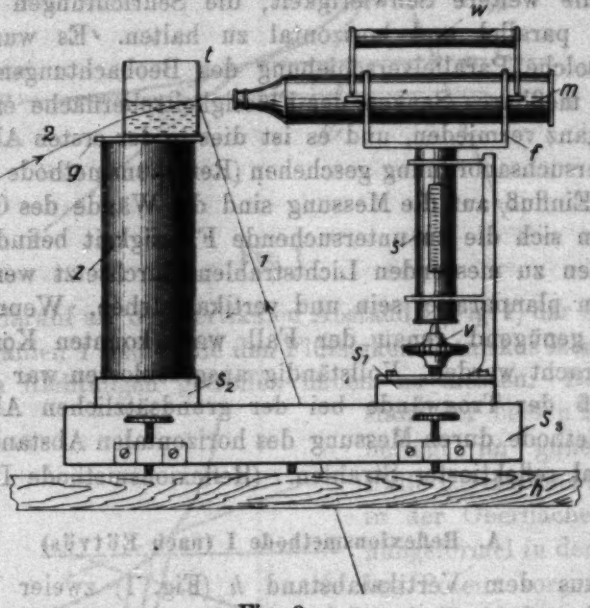


Fig. 3

bewirkt und mit einem feststehenden Mikroskop (in Fig. 3 nicht gezeichnet) an der Skala s abgelesen. Das ganze Kathetometer war auf einem Eisenschlitten s_1 aufgeschraubt, der auf Eisenschienen s_3 in der Horizontalen verschoben werden konnte. Auf letzteren befand sich in einiger Entfernung ein zweiter Eisenschlitten s_2, auf dem etwas nach hinten versetzt ein dickwandiger Messingzylinder z angebracht war. Eine auf diesen oben aufgekittete Spiegelglasplatte g sprang etwas nach vorne vor, so daß auch Strahlen von unten in den daraufgestellten Leyboldschen Glastrog t gelangen konnten. Die Höhe des

Zylinders war so bemessen, daß der Flüssigkeitsmeniskus im Troge t in den Sehbereich des Mikroskopes m fiel.

Der ganze Apparat war auf einer zwei Zentimeter dicken Holzplatte h aufgestellt, die ihrerseits auf einer erschütterungsfreien Steinkonsole befestigt war, über die sie etwas vorsprang. In der Mitte dieses Vorsprunges war die Holzplatte mit einem Loch versehen, so daß der in Fig. 3 gezeichnete Strahl 1 an den Meniskus gelangen konnte.

Als Lichtquelle wurde für Strahl 2 eine Einfadenlampe und für Strahl 1 wegen der Schwäche des reflektierten Lichtes eine 2500-kerzige Nitralampe benutzt. Beide Lampen waren in einem Abstand von 1—2 m vom Meniskus aufgestellt.

Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 konnten ermittelt werden durch Messung der rechtwinkligen Koordinaten der Lampen von den Eintrittsstellen der Strahlen in den Glastrog aus, wobei noch ihrer Brechung im Glastrog Rechnung zu tragen war. Es wurden hierzu zwei Holzmaßstäbe benutzt, von denen der eine horizontal auf dem Rande der Holzplatte h befestigt war und der andere, der an diesem gleiten konnte, sich nach Art eines Lotes vertikal einstellte.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß manche Fehlerquellen teils durch geeignete experimentelle Eingriffe, teils auch durch Korrektionen ganz oder doch genügend weitgehend vermieden werden konnten. War ersteres nicht der Fall, so wurde ihr Einfluß auf das Resultat angegeben. Handelte es sich dabei um das Zusammenwirken mehrerer Einflüsse, so wurde die Rechnung mit Gaussschen Fehlerquadraten durchgeführt.

Es werden zunächst die Einflüsse der Beobachtungsfehler auf das Resultat untersucht. Diese lassen sich durch die Differentialquotienten von α nach den mit Fehlern behafteten Größen auf der rechten Seite der Gleichung (1) angeben. Für die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 sind die Lampenkoordinaten und der Brechungsindex des Wassers maßgebend. Außerdem werden auch Fehler bei der Temperaturmessung berücksichtigt.

Die übrigen Fehler sind darin begründet, daß die Voraus-

setzungen, unter denen die Oberflächenspannungsformel (1) abgeleitet wurde, bei der Messung nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt sind. Vorausgesetzt war Horizontalität und damit auch Parallelität der beiden reflektierten Strahlen. Auch sei hier besonders darauf hingewiesen, daß man es nicht mit geraden Linien, sondern mit inhomozentrischen Strahlbündeln zu tun hat[1]), denn die reflektierten Strahlen in Fig. 2 schneiden sich bei der Rückwärtsverlängerung nicht in demselben Punkt.

In den zur Berechnung der Winkel ϑ_1 und ϑ_2 aus den Lampenkoordinaten und dem Brechungsindex des Wassers nötigen Gleichungen wird ferner auch verlangt, daß die Wände des Glastroges planparallel sind und vertikal stehen.

a) Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat

Es werden im folgenden der Einfachheit halber die Einflüsse der mathematisch faßbaren Fehlerquellen auf die Höhendifferenz h, die in der Oberflächenspannungsformel (1) im Quadrat vorkommt, statt auf α angegeben.

α) Einflüsse der Beobachtungsfehler.

h als Funktion von ϑ ergibt sich aus Gleichung (1), wenn $\frac{\vartheta_2}{2} = 0$ gesetzt und h deshalb von der ebenen Wasseroberfläche an gemessen wird, zu[2])

$$h = 2\sqrt{\frac{\alpha}{s}} \cdot \sin\frac{\vartheta}{2}. \tag{2}$$

ϑ als Funktion der Lampenkoordinaten a (horizontal) und b (vertikal) und des Brechungsindex n ergibt sich für Strahl 2 bzw. 1 (Fig. 1) zu

$$\vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arc\,sin} \frac{b}{n\sqrt{a^2 + b^2}} \tag{3}$$

bzw.

$$\vartheta = \frac{1}{2}\left(180^0 - \operatorname{arc\,sin} \frac{b}{n\sqrt{a^2 + b^2}}\right). \tag{4}$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) bzw. (4) folgen die Differentialquotienten

---

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 384.

2) s' kann hierbei vernachlässigt werden.

$$\left|\frac{dh}{da}\right| = \frac{a \cdot b \cdot \cos\frac{\vartheta}{2}}{2(a^2+b^2)\sqrt{n^2(a^2+b^2)-b^2}}\sqrt{\frac{\alpha}{s}}. \tag{5}$$

$$\left|\frac{dh}{db}\right| = \frac{a^2 \cos\frac{\vartheta}{2}}{2(a^2+b^2)\sqrt{n^2(a^2+b^2)-b^2}}\sqrt{\frac{\alpha}{s}}. \tag{6}$$

$$\left|\frac{dh}{dn}\right| = \frac{b \cdot \cos\frac{\vartheta}{2}}{2n\sqrt{n^2(a^2+b^2)-b^2}}\sqrt{\frac{\alpha}{s}}. \tag{7}$$

β) Bei Betrachtung der *Fehlereinflüsse infolge Abweichungen der Sehrichtungen von der Horizontalen* können drei Fälle unterschieden werden:

β_1) Beide Sehrichtungen sind parallel, weichen aber um den Winkel ε von der Horizontalen ab. Für $\varepsilon < 12'$ kann die Größe des hierdurch an der Höhendifferenz h entstehenden Fehlers mit großer Annäherung zu

$$\Delta h = l \cdot \operatorname{tg} \varepsilon \tag{8}$$

berechnet werden, wobei l der horizontale Abstand der beiden reflektierenden Stellen des Meniskus bedeutet.

β_2) Die beiden Sehrichtungen bilden den Winkel ε' miteinander. Dieser ist entstanden durch eine Drehung des Beobachtungsmikroskops bei der Vertikalverschiebung um eine Achse, die oberhalb des Unterstützungspunktes durch seine optische Achse gehend angenommen wird und auf dieser senkrecht steht. Bezeichnet man den Abstand der Drehachse vom Meniskus mit f, so wird die Höhendifferenz h um das Stück

$$\Delta' h = f \cdot \operatorname{tg} \varepsilon' \tag{9}$$

größer bzw. kleiner gemessen als bei parallelen Sehrichtungen.

β_3) Ein Strahl erscheint an zwei um $\Delta'' h$ voneinander verschiedenen Stellen im Mikroskop, wenn dessen optische Achse unter zwei verschiedenen Richtungen, die den Winkel ε'' miteinander bilden, nach demselben Punkt am Meniskus zielt. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Lichtquelle unendlich fern steht, läßt sich die Ungleichung

$$\Delta'' h \leqslant 4 \sin\frac{\varepsilon''}{8}\sqrt{\frac{\alpha}{s}} \tag{10}$$

herleiten.

γ) Einflüsse von Abweichungen der Trogwände von der Vertikalen.

Ist die dem Beobachtungsmikroskop abgewandte Seite des Troges unter dem Winkel ε_2 gegen die Vertikale geneigt, so ergibt sich die neue Größe des zu Strahl 2 (Fig. 1) gehörigen Winkels ϑ_2 zu

$$\vartheta_2' = \frac{1}{2}\left\{\arcsin\frac{b_2\cos\varepsilon_2 + a_2\sin\varepsilon_2}{n\sqrt{a_2^2+b_2^2}} - \varepsilon_2\right\}. \tag{11}$$

Er hat sich also geändert um den Betrag

$$\begin{cases}\Delta\vartheta_2 = \vartheta_2' - \vartheta_2\\ = -\frac{1}{2}\left\{\arcsin\frac{b_2}{n\sqrt{a_2^2+b_2^2}} - \arcsin\frac{b_2\cos\varepsilon_2 + a_2\sin\varepsilon_2}{n\sqrt{a_2^2+b_2^2}} + \varepsilon_2\right\}.\end{cases} \tag{12}$$

Wird $\Delta\vartheta_2$ in Bogenmaß bestimmt, so läßt sich mit Hilfe der Ableitung von Gleichung (2) der Einfluß auf h angeben.

Ist die dem Beobachtungsmikroskop zugewandte Seite des Troges unter dem Winkel ε_1 gegen die Vertikale geneigt, so ist die obige Korrektion entsprechend an Winkel ϑ_1 anzubringen. Es entstehen aber noch weitere Fehler sowohl an den Winkeln ϑ_1 und ϑ_2 als auch an h, da die beiden Reflexe bei horizontalem Austritt aus dem Glastrog nicht auch vom Meniskus bis zur Glaswand horizontal laufen.

Man kann sich auf die folgenden drei Korrektionen beschränken.

$$\begin{cases}\Delta\vartheta_1 = \frac{1}{2}\left\{\arcsin\frac{b_1}{n\sqrt{a_1^2+b_1^2}} - \arcsin\frac{b_1\cos\varepsilon_1 - a_1\sin\varepsilon_1}{n\sqrt{a_1^2+b_1^2}}\right.\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\left. - \varepsilon_1 - \chi\right\};\end{cases} \tag{13}$$

$$\Delta'\vartheta_2 = -\,{}^1/_2\,\chi\,; \tag{14}$$

$$\Delta'''h = l\cdot\operatorname{tg}\chi\,, \tag{15}$$

wobei $\chi = \varepsilon_1 - \arcsin\left(\frac{\sin\varepsilon_1}{n}\right)$ und l die unter β_1 angegebene Größe bedeutet. Die Winkel ε_1 und ε_2 sind positiv zu nehmen, wenn die oberen Kanten der Trogwände gegen das Beobachtungsmikroskop geneigt sind.

b) Grad der experimentellen Beseitigung der Fehlerquellen; Prüfung und Anwendung der Formeln

1. Die Genauigkeit der *Höhendifferenzmessung* hing in erster Linie von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop von $\pm$ 0,003 mm ab und ergab sich bei einer Ablesegenauig-

keit im feststehenden Mikroskop von $\pm$ 0,002 mm und nach Berücksichtigung von Teilfehlern an der Skala s (Fig. 3) bei einmaliger Bestimmung von h im Mittel zu $\pm$ 0,006 mm, wodurch $\pm$ 0,43 v. H. Fehler an α entstehen konnten.[1])

2. *Lampenkoordinatenmessung.* Die Nitralampe, von der Strahl 1 (Fig. 1) kam, besaß acht Drahtspiralen und war so aufgestellt, daß diese in Strahlrichtung hintereinander lagen. Von einer beliebigen Spirale aus bis zur Eintrittsstelle des Strahles am Glastrog, die mittels eines Schirmes ausfindig gemacht wurde, konnten die zu Strahl 1 gehörigen Koordinaten a_1 und b_1 bei möglichster Vermeidung von Parallaxenfehlern auf $\pm$ 8 mm genau gemessen werden. Die zu Strahl 2 gehörigen Koordinaten a_2 und b_2 waren nur mit $\pm$ 3 mm Fehler behaftet, da eine Messung von der Spitze der Einfadenlampe aus besser möglich war. Einseitige Fehler, die dadurch entstehen konnten, daß die Spitze sich nicht genau in der Richtung des Glühdrahtes befand, wurden durch Drehen der Lampe nach einer Messung um 90° ausgeglichen. Die Einflüsse der Koordinatenfehler auf h wurden aus den Gleichungen (5) und (6) berechnet und ergaben dieselben Größen, die auch experimentell aus den Höhenänderungen der Reflexe im Mikroskop beim Verschieben der Lichtquellen in den betreffenden Richtungen um entsprechende Beträge erhalten wurden. Die mit Fehlerquadraten durchgeführte Rechnung lieferte bei einmaliger Bestimmung sämtlicher 4 Koordinaten einen mittleren Fehler an h von $\pm$ 0,0027 mm oder an α von $\pm$ 0,19 v. H.

3. Die *Ungenauigkeit der beiden Brechungsindizes*

$n_1 = 1{,}3339$ ($\pm$ 0,0011) und $n_2 = 1{,}3329$ ($\pm$ 0,0008)

für Wasser–Luft bei 18°C[2]) rührt daher, daß die Intensitätsmaxima der beiden Lampen bei 570 $\mu\mu$ (Nitralampe) und bei 600 $\mu\mu$ (Einfadenlampe) nur auf $\pm$ 30 $\mu\mu$ genau bestimmt

---

1) Zur Umrechnung in Hunderttaile von α sind folgende Werte benutzt worden, wie sie annähernd den bei Methode I vorhandenen Verhältnissen entsprechen

$h = 2{,}8$ mm; $\vartheta_1 = 66°$; $\vartheta_2 = 4°30'$; $n = 1{,}334$
$a_1 = 23$ cm; $b_1 = 113$ cm; $a_2 = 142$ cm; $b_2 = 30$ cm.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 1921, Tabelle 24. S. 700.

werden konnten. Es können hierdurch, wie die Anwendung der Gleichung (7) zeigt, nur $\pm 0{,}07$ v. H. Fehler an α entstehen.

4. Ein Einfluß auf α wegen einer Ungenauigkeit des *spezifischen Gewichtes* des Wassers kommt nicht in Betracht, da dieses mit großer Genauigkeit bekannt ist.[1]) Das spezfische Gewicht s' der Luft kann mit genügender Genauigkeit bei sämtlichen Messungen für einen mittleren Barometerstand von 750 mm Hg und eine mittlere Temperatur von 18°C zu 0,0012 g/cm³ angenommen werden. Der Wasserdampf in der Luft kann vernachlässigt werden

5. Die *Temperatur* des Wassers im Glastrog unterschied sich um höchstens $\pm 0{,}5$°C von der Temperatur der Umgebung und wurde mit einem in zehntel Grade geteilten Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas gemessen. Dieses zeigte beim Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Normalthermometer keine Fehler über $\pm 0{,}1$°C in der Nähe der Zimmertemperatur, wodurch höchstens $\pm 0{,}02$ v. H. Fehler an α entstehen können. (Temperaturkoeffizient für Wasser bei $18^0 = 0{,}0158$ mg/mm °C.[2])

6. *Horizontalität der Sehrichtungen.* Die geometrische Achse des Beobachtungsmikroskops konnte mit Hilfe der Wasserwage w (Fig. 3), die gewendet wurde, auf $\pm 60''$ genau horizontal gestellt werden. Da sie jedoch nicht mit der optischen Achse zusammenfiel, wurde dieselbe Messung noch nach einer Drehung des Mikroskops von 180^0 um seine Achse ausgeführt. Unter Berücksichtigung geringer Abweichungen des Mikroskops von der Zylinderform läßt sich die Genauigkeit der Horizontalstellung zu $\pm 70''$ angeben, und der unter $(2, a, \beta_1)$ beschriebene Fehler berechnet sich zu ± 0.17 v. H. von $a \cdot (l = 7$ mm).

7. Waren die *Sehrichtungen nicht parallel*, so konnte der Winkel, den sie miteinander bildeten, mit Hilfe der Wasserwage auf $\pm 0{,}2$ Skt. genau, entsprechend $\pm 4''$, bestimmt und mit Hilfe der Gleichung (9) ($f = 130$ mm) eine entsprechende Korrektion an h angebracht worden. Diese ergab sich sowohl durch Rechnung als auch experimentell zu 0,013 mm/Skt. Die

---

1) a. a. O., Tabelle 4, S. 681.
2) Vgl. Fußnote 6, S. 963.

Größe des nicht mehr eliminierbaren Fehlers wird zu $\pm 0{,}18$ v. H. von α berechnet.

Die Eichung der Wasserwage durch Messung der Libellenverschiebung nach dem Unterlegen eines Aluminiumblättchens von bekannter Dicke auf ihrer einen Seite ergab mit Berücksichtigung von Kontrollversuchen, bei denen der Winkel bestimmt wurde, um den ein Fernrohr bei bekannter Libellenverschiebung an der aufgesetzten Wasserwage gedreht worden war, im Mittel 20,3″/Skt.

Bei den obigen Fehlerberechnungen war noch vorausgesetzt, daß die Reflexe bei einer unter dem Winkel ε'' gegen die Horizontale geneigten Sehrichtung von denselben Stellen am Meniskus kommen, wie bei horizontaler Sehrichtung. (Vgl. 2, a, β_3.) Daß dies genügend genau der Fall war, zeigt die Anwendung der für diesen Zweck abgeleiteten Ungleichung (10), die für $\varepsilon'' = 20''\,\Delta'' h$ kleiner als 0,0001 mm liefert.

8. Die *Inhomozentrizität* des vom Meniskus reflektierten Lichtes (vgl. auch Fig. 2) machte sich besonders bei Strahl 2 (Fig. 1) bemerkbar, der sich als ein ziemlich breiter Lichtstreifen im Mikroskop zeigte und auf den sich daher niemals scharf einstellen ließ. Diesem Übelstande konnte durch Anbringen einer Blende am Objektiv des Beobachtungsmikroskopes in Form eines horizontalen Spaltes von 0,5 mm Breite sehr weitgehend abgeholfen werden. Eine zweite Blende am Okular war nicht nötig, da von jedem Punkt des Meniskus Licht nur nach einer einzigen Richtung ausgeht. Um die optische Achse des Mikroskops parallel zur Verschiebungsrichtung (der Schiene s_2, Fig. 3) zu stellen — eine Horizontalverschiebung war bei jeder Messung notwendig, denn die beiden Reflexe befanden sich nicht in derselben Vertikalebene — wurde die Blende folgendermaßen angebracht. Am Objektiv war eine Messingplatte befestigt, deren Fläche senkrecht zur Mikroskopachse stand und die in der Mitte ein Loch von der Größe des Objektivs hatte. Auf dieser haftete mittels Klebstoff eine dünne Aluminiumplatte mit 0,5 mm breitem Spalt. Diese wurde durch Verschieben nach oben oder unten so eingestellt, daß eine Verschiebung des Mikroskops samt seinem Schlitten auf der Schiene s_3 (Fig. 3) keine

Vertikalverschiebung eines Strahles im Mikroskop mehr zur Folge hatte. In diesem Falle war die optische Achse parallel zur Schiene s_3, die mittels einer Wasserwage auf $\pm 60''$ genau horizontal gestellt werden konnte, zugleich eine Kontrolle für die unter (2, *b*, 6) beschriebene Horizontalstellung. Daß die Homozentrizität auf diese Weise genügend gewährleistet werden konnte, dafür spricht die gute Übereinstimmung der unter dieser Voraussetzung berechneten Fehler mit den experimentell ermittelten.

9. *Fehlerquellen des Glastroges.*[1]) Das Spiegelbild eines Fensterkreuzes zeigte bei allen vier Wänden des Troges nicht die geringsten Abweichungen von der Planparallelität. Bei Benutzung verschiedener Wände zur Messung zeigten sich nur Unterschiede an h von $\pm$ 0,002 mm, die nicht über der Meßgenauigkeit liegen. Es war hierbei jedesmal die dem Mikroskop zugewandte Seite des Troges mit einem Lot auf $\pm 30''$ vertikal gestellt worden und es konnte festgestellt werden, daß die entgegengesetzte Seite dann auf $\pm 60''$ vertikal stand. Die Rechnung liefert für diesen Fall (vgl. 2, α, γ; $\varepsilon_1 = \pm 30''$, $\varepsilon_2 = \pm 60''$) einen Fehler an h von nur $\pm$ 0,00016 mm. Eine künstlich hervorgerufene Abweichung von $+ 10'$ ($= \varepsilon_1 = \varepsilon_2$) hatte gerade noch meßbar eine Erhöhung von h um 0,003 mm zur Folge, während + 0,0036 mm berechnet wurde. (Summe der Einflüsse aus den Gleichungen (12), (13), (14) und (15) auf h.)

3. Die Reinheit des Wassers

Für die folgenden Messungen wurde ausschließlich destilliertes Wasser benutzt, von dem organische Substanzen, die die Oberflächenspannung des Wassers bekanntlich stark erniedrigen, aufs sorgfältigste ferngehalten wurden.

Gelöste Salzmoleküle können, wenn sie sich nahe der Oberfläche befinden, die Oberflächenspannung erhöhen.[2]) Eine solche Erhöhung der Oberflächenspannung von Heidelberger Leitungswasser gegenüber der von reinstem destillierten Wasser, dessen elektrische Leitfähigkeit etwa zehnmal geringer war, um etwa 0,1 v. H. infolge gelöster Salze ließ sich

1) Würfelförmiger Leyboldscher Glastrog mit 5 cm Seitenlänge und 2 mm Wandstärke.

2) Vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle II. S. 8.

zwar nicht mit der Reflexionsmethode, wohl aber mit der feiner durchführbaren Bügelmethode nachweisen.[1])

Eine vollkommene Benetzung wird bei der Reflexionsmethode nicht verlangt. Notwendig ist nur, daß der Randwinkel an allen Stellen denselben Wert hat. Ist dies nicht der Fall, so erscheint Strahl 1 (Fig. 1), der ziemlich weit oben am Meniskus reflektiert wird, als unregelmäßig gekrümmter Lichtstreifen im Mikroskop und die Messung ist zu verwerfen.

Als bestes Reinigungs- und Benetzungsverfahren, das auch bei Methode II und III angewandt wurde, erwies sich das folgende. Nach dem Polieren der Wände mit Polierrot wurde der Trog bis oben mit Chromsäurelösung ($K_2C_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$) angefüllt und längere Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wurde er zunächst mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser tüchtig durchgespült und schließlich mit letzterem bis etwa zur Hälfte angefüllt. Das Thermometer sowie die Glasplatte, mit der der Trog bedeckt werden konnte, wurden auf dieselbe Weise gereinigt.

4. Meßergebnisse

In der folgenden für destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-6}$ 1/cm Ω ausgeführten Meßreihe bedeuten h_1 und h_2 die beiden Höhenlagen der Strahlen 1 und 2 (Fig. 1) in Skalenteilen der Kathetometerskala, w_1 und w_2 die hierzu gehörigen Ablesungen an der Wasserwage in Skalenteilen derselben. Der wirkliche Wert der Höhendifferenz h ergibt sich aus dem Rohwert $h_1 - h_2$ nach Anbringen der Korrektion infolge Abweichung der beiden Sehrichtungen von der Parallelität (vgl. 2, *b*, 6) und nach Berücksichtigung von Teilfehlern der Kathetometerskala. a_1, b_1 und a_2, b_2 sind die zu Strahl 1 und 2 gehörigen Lampenkoordinaten, t ist die Temperatur des Wassers. Die bei einer Einzelmessung vorgenommenen Variationen sind jeweils aus den Bemerkungen ersichtlich.

---

1) Vgl. Fußnote 6, S. 963. Bei speziellen Untersuchungen über die Art der Verunreinigungen, die sich gerne am Meniskus ausbreiten, hatte sich gezeigt, daß sich flüssige Verunreinigungen (Alkohol) lieber auf der ebenen Wasseroberfläche, feste (Rauch) lieber am Meniskus ausbreiten.

Tabelle 1

h_1	h_2	w_1	w_2	h	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
12,000	9,287	4,3	4,1	2,766	23,2	112,1	141,6	30,2	19,1	Mikrosk. u. Schiene horizontal[1]); Trog gereinigt[2])
12,005	9,288	3,9	4,0	2,766	„	„	„	„	19,2	Wasserwage gewendet; Lampe 2 um 90° gedr.[3])
12,270	9,495	4,0	4,0	2,771	„	„	„	„	19,3	Mikrosk. um 180° gedr.[4]); Lampe 2 um 90° gedr.
12,301	9,521	2,9	3,2	2,772	„	„	„	„	19,6	Wasserwage gewendet; Lampe 2 um 90° gedr.
12,029	9,272	3,2	2,8	2,762	„	„	„	„	19,6	Mikrosk. um 180° gedr.: Lampe 2 um 90° gedr.
14,682	11,919	4,1	4,0	2,773	23,0	112,8	142,0	30,4	18,7	Mikrosk. u. Schiene horizontal; frisches Wasser.
14,678	11,917	4,1	3,9	2,773	„	„	„	„	18,8	Wie oben
14,970	12,208	3,0	2 5	2,771	„	„	„	„	19,0	
14,970	12,199	3,0	3,2	2,770	„	„	„	„	19,1	
14,923	12,149	4,1	4,2	2,775	„	„	„	„	19,2	
		Mittel		2,770	23,1	112,5	141,8	30,3	19,2	
		Maß		mm	cm	cm	cm	cm	°C	

Die Oberflächenspannung α berechnet sich aus den obigen Mittelwerten und dem bekannten Brechungsindex[4]) und spezifischen Gewichte des Wassers und der Luft[5]) nach Gleichung (1), (3) und (4) zu 7,413 mg/mm bei 19,2° C. Die Umrechnung auf 18° C mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten[6]) ergibt 7,432 mgr/mm.

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten vier Meßreihen durchgeführt, wobei jedesmal die dem Mikroskop zugewandten Seiten des Glastroges andere waren. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus diesen vier Meßreihen.

Tabelle 2

h mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	t °C	α_t $\frac{mg}{mm}$	$\alpha_{18°C}$ $\frac{mg}{mm}$	Bemerkungen
2,770	23,1	112,5	141.8	30,3	19,2	7,413	7,432	aus Tabelle 1
2,766	23,1	112,5	141,8	30,3	19,4	7,391	7,413	
2,759	18,4	113,0	141,4	30,3	18,6	7,405	7,414	
2,661	21,1	112,5	139,5	45,5	18,5	7,414	7,424	

Mittelwert $\alpha = 7{,}421$ mgr/mm bei 18°C.

1) Vgl. 2, *b*, 6. 2) Vgl. 3. 3) Vgl. 2, *b*, 2.
4) Vgl. 2, *b*, 3. 5) Vgl. 2, *b*, 4. 6) Vgl. 2, *b*, 5.

5. Genauigkeit des Resultates

Für die Genauigkeit des Resultates ist sowohl die Größe ξ in Hundertteilen von α eines jeden Fehlers maßgebend, als auch die Zahl n, die angibt, wie oft der Fehler während sämtlicher Messungen seine Größe und Richtung geändert haben konnte. Der Einfluß einer Fehlerquelle auf das Resultat ergibt sich dann zu $\xi/\sqrt{n}$ v. H. von α. Er ist in der folgenden Tabelle für alle bei Reflexionsmethode I vorkommenden Fehlerquellen angegeben, sofern er nicht unterhalb von 0,01 v. H. liegt.

Tabelle 3

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	$\xi/\sqrt{n}$ v. H. v α
Bei der h-Messung	2, *b*, 1	± 0,43	40	± 0,07
Bei der Lampenkoordinatenmessung	2, *b*, 2	± 0,19	8	± 0,07
Infolge Ungenauigkeit des Berechnungsindex	2, *b*, 3	± 0,07	1	± 0,07
Infolge Abweichung der Sehrichtungen v. d. Horizontalen	2, *b*, 6	± 0,17	8	± 0,06
Infolge Abweichung der Sehrichtungen v. d. Parallelität .	2, *b*, 7	± 0,18	40	± 0,03

Die mittlere Genauigkeit des Resultates (Quadratwurzel aus der Summe der $\xi\sqrt{n}$-Quadrate) beträgt

$$\pm 0{,}14 \text{ v. H. von } \alpha.$$

Die Genauigkeit einer Einzelmessung ergibt sich zu ± 0,54 v. H. von α. (Quadratwurzel aus der Summe der ξ-Quadrate.) Diese Genauigkeit ist jedoch nur mit der hier näher erörterten großen Vorsicht bei der Kathetometermessung wirklich erreicht worden.

B. Reflexionsmethode II

Bei dieser Methode ist beabsichtigt, die Genauigkeit einer Einzelmessung gegenüber der bei Reflexionsmethode I noch zu vergrößern. Die Abänderung, die hier getroffen ist, besteht neben der Benutzung ganz anderer Meßmittel im wesentlichen in der Vermeidung jeder Verschiebung des Beobachtungsmikroskops durch meßbares Heben oder Senken der Wasseroberfläche.

1. Versuchsanordnung

Auf der Holzplatte h, die auf einer Steinkonsole befestigt war, war eine 8 mm dicke Spiegelglasplatte g möglichst horizontal aufgekittet. Auf dieser stand ein massiver Eisenrahmen r, auf den oben nach vorn vorspringend ein Vierkanteisen v geschraubt war. An dessen Vorsprung war mittels Schrauben ein Zeiss scher Dickenmesser, dessen Untersatz ent-

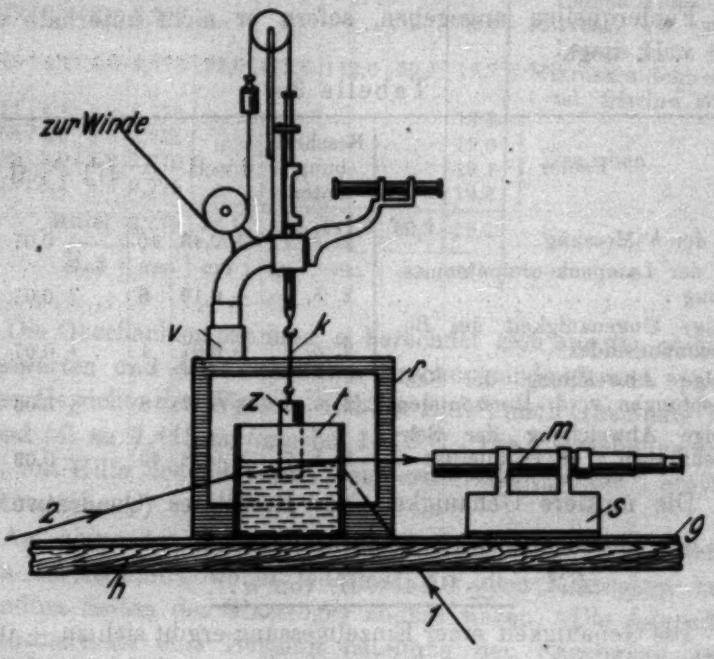


Fig. 4

fernt worden war, befestigt. Dieser diente zum meßbaren Heben oder Senken des Messingzylinders z, der durch den 2 mm dicken Kupferdraht k mit ihm verbunden war und in die im Leyboldschen Glastroge t befindliche Flüssigkeit eintauchte, so daß deren Oberfläche gesenkt oder gehoben werden konnte. Die Reflexe wurden in das Fadenkreuz des Mikroskops m eingestellt. Dieses lag in einem Schlitten s, auf dessen Unterseite eine Glasplatte aufgekittet war, so daß er sich vermittelst Lykopodium auf der Spiegelglasplatte g leicht verschieben ließ.

Die Vorrichtung zur Messung der Lampenkoordinaten und die Lichtquellen waren dieselben wie bei Methode I.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

Die Behandlungsweise des folgenden Abschnittes ist dieselbe wie bei Reflexionsmethode I. Auch sind die Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat dieselben wie dort (vgl. A, 2).

a) Die Genauigkeit der *Höhendifferenzmessung* hing, abgesehen von Fehlern, die bei dem zur Berechnung notwendigen Querschnittsverhältnis vorhanden waren und die gesondert behandelt werden, nur von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop ab, denn einer im Dickenmesser gerade noch merkbaren Verschiebung von $\pm$ 0,001 mm entsprach eine Senkung oder Hebung der Wasseroberfläche von nur $\pm$ 0,00008 mm. Da die beiden Reflexe nicht in derselben Vertikalebene lagen und man eine Verschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung vermeiden wollte, wurde nur auf Strahl 1 (Fig. 4) scharf eingestellt, was mit etwa $\pm$ 0,002 mm Genauigkeit möglich war. Strahl 2 erschien dann etwas unscharf, konnte aber trotzdem durch geeignete Wahl der Vergrößerung und der Spaltbreite (vgl. B, 2e) auf $\pm$ 0,003 mm genau eingestellt werden. Bei einmaliger Bestimmung von h (= 2,8 mm) konnte somit ein Fehlen von $\pm$ 0,26 v. H. an α entstehen.

b) Die Fehler bei der Messung der *Lampenkoordinaten* und der *Temperatur*[1]), sowie bei der Ermittlung des *Brechungsindex* und des *spez. Gewichts* des Wassers und der Luft können von derselben Größe wie bei Methode I angenommen werden, da sich die Verhältnisse nur wenig geändert haben (vgl. A, 2 $b_{2,3,4,5}$).

c) Das *Querschnittsverhältnis* $\frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$ (Q_1 = Zylinderquerschnitt, Q_2 = Trogquerschnitt), welches multipliziert mit der Verschiebung im Dickenmesser die Höhendifferenz h ergibt, wurde folgendermaßen bestimmt.

Durch Messung des Zylinderdurchmessers mit dem Dicken-

1) Da das Thermometer (wie bei Methode I) während einer Messung nicht in die Flüssigkeit eintauchen durfte, so wurde die Temperatur vor und nach jeder Messung bestimmt.

messer an um 45° zueinander versetzten Stellen des Umfangs und in solchen Abständen vom Boden des Zylinders, die bei der α-Messung benutzt wurden, ergab sich im Mittel Q_1 zu 6,060 cm² auf $\pm$ 0,02 v. H. genau. Der Messingzylinder paßte sehr dicht in einen zugehörigen Hohlzylinder aus Messing und konnte in diesem leicht gedreht und auch verschoben werden. Dies zeigt an, daß die Abweichungen von der Kreiszylinderform so gering waren, daß eine Mittelwertbildung genügte.

Aus dem Gewicht einer im Troge befindlichen Wassermenge, deren Höhe mit dem Dickenmesser gemessen worden war, ergab sich der Trogquerschnitt Q_2 zu 81,905 cm² auf $\pm$ 0,02 v. H. genau.

Das Querschnittsverhältnis läßt sich hieraus zu 0,07790 berechnen und ist mit $\pm$ 0,03 v. H. Fehler behaftet, wodurch α um $\pm$ 0,06 v. H. gefälscht werden kann.

d) *Horizontalität der Sehrichtungen.* Die optische Achse des Beobachtungsmikroskops konnte auf $\pm$ 80″ genau parallel zur Glasplatte g (Fig. 4) gestellt werden, indem ein am Objektiv angebrachter, in der Vertikalen verschiebbarer Spalt (vgl. B, 2e) so eingestellt wurde, daß bei einer Verschiebung des Mikroskops auf der Glasplatte in Richtung seiner Achse keine Vertikalverschiebung eines Lichtstreifens im Mikroskop, sondern nur eine gleichmäßige Verbreiterung desselben nach oben und unten eintrat. Da die Glasplatte g auf $\pm$ 60″ horizontal stand, so konnte die optische Achse im Mittel auf $\pm$ 100″ genau horizontal gestellt werden, wodurch nach Gleichung (8) (l = 7 mm) $\pm$ 0,24 v. H. Fehler an α entstehen können.

e) Der *Inhomozentrizität* der Strahlen (vgl. auch A, $2b_s$) wurde diesmal besondere Beachtung geschenkt, da versucht werden sollte, unter Anwendung einer starken Vergrößerung mit günstiger Spaltbreite zur größtmöglichen Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop zu gelangen.

Da das Objektiv des Mikroskops entsprechend der starken Vergrößerung eine sehr kleine Brennweite besaß, so war es ohne weiteres nicht möglich, genügend nahe an den Meniskus heranzukommen. Es wurde daher eine achromatische Linse von 4 cm Brennweite vor dem Objektiv in einem Messingzylinder angebracht. Vor dieser befand sich ein Spalt, der

so konstruiert war, daß er sowohl nach oben oder unten verschoben, als auch in seiner Breite geändert werden konnte. Mit dieser Anordnung wurden durch Verschiebung des Mikroskops im Messingzylinder und unter Benutzung verschiedener Objektive Vergrößerungen von 50- bis 200fach hergestellt und dabei die Lichtreflexe beobachtet. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Vergrößerung bei einer bestimmten Einstellung des Mikroskops Interferenzstreifen auftraten, die immer größere Breite annahmen. Diese wurden beim Entfernen des Mikroskops vom Meniskus weniger zahlreich und gingen schließlich bei einer bestimmten Entfernung in einen weißen Lichtstreifen über, auf den sich nur mit günstiger Spaltbreite einigermaßen scharf einstellen ließ. Es konnte festgestellt werden, daß sie durch Gangunterschiede, die die Strahlen bei der Reflexion am Meniskus erlitten hatten, verursacht waren[1]) (vgl. Fig. 2). Durch Einstellen auf Interferenzstreifen war es möglich, kleinste Änderungen von α nachzuweisen, denn man brauchte nur die Verschiebung eines einzigen Strahles zu beobachten.[2]) Für die absolute Messung konnte jedoch nur der weiße Lichtstreifen in Betracht kommen. Durch Steigerung der Vergrößerung ließ sich die Einstellgenauigkeit nur bis zu einem gewissen Grade verbessern, da die Spaltbreite nicht beliebig klein gemacht werden durfte. Am günstigsten erwies sich eine 100fache Vergrößerung bei 1 mm Spaltbreite.

---

1) Es wurden Reflexionen an Glasfäden und amalgamierten Silberfäden verschiedener Dicke, sowie an Quecksilbermenisken, bei denen jede Rauheit ausgeschlossen war, beobachtet. Es zeigten sich von einer bestimmten Vergrößerung ab (schon bei 50facher sehr schwach) Interferenzstreifen auch nach Entfernen der Zusatzlinse und der Spaltblende. Es waren somit Brechungen der Strahlen im Glas oder Wasser, sowie das Mitwirken der Vorsatzlinse oder der Blende als Ursachen der Streifenbildung ausgeschlossen.

2) Da Höhenverschiebungen von $\pm$ 0,001 mm (bei $\vartheta = 45°$) noch eben zu bemerken waren, so ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{dz}{dh} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot s}} \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}14\,,$$

die auf diese Weise meßbare kleinste Änderung von α zu $d\alpha = \pm$ 0,007 mg/mm (Wasser).

f) *Fehlerquellen des Glastroges.*[1]) Von den vier Wänden des Glastroges zeigten zwei, die einander gegenüber lagen, bei Betrachtung des Spiegelbildes eines Fensterkreuzes geringe Abweichungen von der Planparallelität, während die beiden anderen keine Abweichungen erkennen ließen. Es zeigte sich jedoch, daß die geringen Abweichungen der ersteren keinen wesentlichen Einfluß auf die α-Messung haben konnten, denn bei Benutzung verschiedener Stellen derselben zur Messung zeigten sich keine über der Meßgenauigkeit liegende Unterschiede an den α-Werten und diese unterschieden sich nicht über das gewöhnliche Maß von denen, die mit den beiden anderen Seiten erhalten wurden. Es wurde ferner festgestellt, daß die Wände des Glastroges, wenn dieser auf der Spiegelglasplatte stand, bis auf eine Ausnahme auf $\pm 100''$ vertikal standen, wodurch nach A, $2b_0$ kein beachtenswerter Fehler an α entstehen kann. Die Ausnahme bildete eine Seite, die sich oben als gut planparallel erwiesen hatte und die um $30'$ von der Vertikalen abwich, so daß, wenn sie dem Beobachtungsmikroskop abgewandt war, zur Vermeidung eines Fehlers statt mit Gleichung (3) mit Gleichung (11) (ε_2 positiv) gerechnet werden mußte. War sie dem Mikroskop zugewandt, so waren zahlreiche Korrektionen nötig (vgl. A, $2a, \gamma$). Es wurde daher dieser Fall gänzlich vermieden.

3. Die Reinheit des Wassers

Das Reinigungs- und Benetzungsverfahren war dasselbe wie bei Reflexionsmethode I (vgl. A, 3). Der Messingzylinder wurde durch Auskochen in destilliertem Wasser gereinigt. Die Wasseroberfläche durfte während der Messung nur gesenkt und nicht gehoben werden, da im letzteren Falle die Benetzung rasch verloren ging.

4. Meßergebnisse

In der folgenden Tabelle bedeuten h_1 und h_2 die Ablesungen im Dickenmesser in Millimeter nach dem Einstellen auf Strahl 1 bzw. Strahl 2 (Fig. 4). Die Höhendifferenz h wird durch Multiplikation der Differenz $h_1 - h_2$ mit dem Quer-

1) Würfelförmiger Leyboldscher Glastrog mit 9 cm Seitenlänge und 2,5 mm Wandstärke.

schnittsverhältnis $\frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$ (vgl. B, 2c) erhalten. Die übrigen Größen haben dieselbe Bedeutung wie bei Methode I (vgl. A, 4). Die Leitfähigkeit des destillierten Wassers betrug $4 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{cm}\,\Omega}$.

Tabelle 4

h_1	h_2	$h_1 - h_2$	h	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
42,027	6,892	35,135	2,8073	10,6	94,0	144,5	24,4	15,8	Trog gereinigt[1]); Mikr. horizont.[2])
41,900	6,755	35,145	2,8081	10,6	94,0	144,8	24,2	15,8	Lampe 2 um 90° gedreht[3])
42,678	7,517	35,156	2,8090	10,6	94,0	144,8	24,2	15,8	Mikroskop horizontal
35,585	0,873	35,162	2,8094	10,6	94,0	145,5	25,1	15,9	Lampe 2 um 90° gedreht
		Mittel:	2,8085	10,6	94,0	144,9	24,5	15,8	
		Maß:	mm	cm	cm	cm	cm	°C	

Die Oberflächenspannung α wird aus Tab. 4 zu 7,471 mg/mm bei 15,8° C oder zu 7,436 mg/mm bei 18° C berechnet (vgl. A, 4).[4])

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten fünf Meßreihen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die dem Beobachtungsmikroskop zugewandten Seiten des Glastroges waren dabei verschiedene.

Tabelle 5

h mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	t °C	α_t mg/mm	$\alpha_{18°}$ mg/mm	Bemerk.
2,8085	10,6	94,0	144,9	24,5	15,8	7,471	7,436	aus Tab. 4[4])
2,8065	10,6	94,0	145,5	24,8	16,0	7,459	7,427	
2,7907	10,8	94,0	145,0	24,95	19,4	7,386	7,408	[4])
2,7920	10,9	94,0	144,7	24,7	19,3	7,399	7,420	
2,8063	10,6	93,8	145,0	24,8	16,8	7,448	7,429	

Mittel: $\alpha = 7{,}424$ mg/mm bei 18° C

1) Vgl. A, 3.
2) Vgl. B, 2d.
3) Vgl. A, $2b_2$.
4) Da die Trogwand dem Mikroskop abgewandt war, die nur auf 30′ vertikal stand, wurde nach Gleichung (11) gerechnet (vgl. B, 2f).

Zwei andere Meßreihen, bei denen Heidelberger Leitungswasser $\left(\text{Leitfähigkeit: } 45 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}\right)$ verwendet worden war, ergaben im Mittel 7,426 mg/mm bei 18° C.

5. Genauigkeit des Resultates

Tabelle 5

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	$\xi/\sqrt{n}$ v. H. v. α
bei der h-Messung	B, 2a	$\pm 0{,}26$	20	$\pm 0{,}06$
bei der Lampenkoordinatenmessung	A, 2b$_1$	$\pm 0{,}19$	20	$\pm 0{,}04$
infolge Ungenauigkeit des Brechungsindex	A, 2b$_3$	$\pm 0{,}07$	1	$\pm 0{,}07$
infolge Ungenauigkeit des Querschnittsverhältn. . .	B, 2c	$\pm 0{,}06$	1	$\pm 0{,}06$
infolge Abweichung der Sehrichtg. v. d. Horizont.	B, 2d	$\pm 0{,}24$	10	$\pm 0{,}08$

Die mittlere Genauigkeit des Resultats ergibt sich zu $\pm 0{,}14$ v. H. von α.

Die Art der Berechnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Methode I (vgl. A, 5). Die Genauigkeit einer Einzelmessung beträgt $\pm 0{,}41$ v. H. von α. Sie ist zwar nur wenig größer als bei A; die Ausführung der Methode ist jedoch viel leichter und besser gesichert vor einseitigen Fehlern sowohl, als vor den sonstigen Schwierigkeiten der Kathetometermessung.

C. Reflexionsmethode III

Die grundsätzliche Abänderung bei dieser Methode besteht in der Messung des horizontalen Abstandes l zweier vertikal reflektierten Strahlen. Ein Durchgang derselben durch die Trogwände und eine Brechung im Wasser war daher vollständig ausgeschlossen. Auch konnte eine Verschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung gänzlich vermieden werden.

Die Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung α ergibt sich durch zweimalige Integration der Laplaceschen Gleichung[1]) zu

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch d. Physik, Bd. I$_2$, S. 1132, 2. Aufl.

$$(16)\qquad \alpha = \frac{F \cdot (s - s')}{4\left\{\frac{1}{4}\log\text{nat.}\left(\frac{B+A}{B-A}\right) - A\right\}^2}\,\frac{mg}{mm},$$

wobei

$$(17)\qquad A = \cos\frac{\vartheta_1}{2} - \cos\frac{\vartheta_2}{2}$$

und

$$(18)\qquad B = 1 - \cos\frac{\vartheta_1}{2}\cdot\cos\frac{\vartheta_2}{2}.$$

ϑ_1 und ϑ_2 sind die Winkel, die die Tangenten an den reflektierenden Stellen des Meniskus mit der Horizontalen

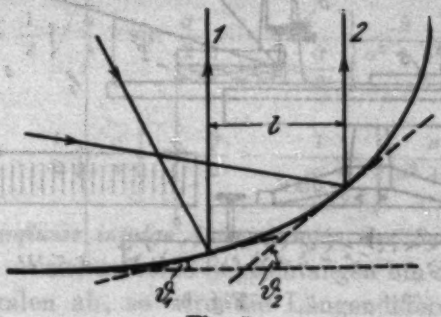


Fig. 5

bilden. s ist das spez. Gewicht der Flüssigkeit; s' ist das spez. Gewicht der Luft.

1. Versuchsanordnung

Zur Messung der Längendifferenz l diente ein Zeissscher Komparator, der erschütterungsfrei auf einer Steinkonsole aufgestellt war. Die beiden Reflexe konnten durch Verschieben des Schlittens s_1 des Komparators, auf dem der mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllte Glastrog[1]) stand, in den Faden des feststehenden Beobachtungsmikroskops m_1 eingestellt werden. Die Größe der Verschiebung konnte mit dem Mikroskop m_2 an der Skala s abgelesen werden.

Als Lichtquellen dienten für beide Strahlen glühende Platindrähte L_1 und L_2 von 0,2 mm Dicke, die durch Federn gespannt waren.

Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 wurden durch Messung der rechtwinkligen Lampenkoordinaten diesmal direkt vom Meniskus

1) Leyboldscher Glastrog 8 × 5 × 2 cm mit 2 mm Wandstärke.

als Ursprung aus ermittelt. Die Lampenabszissen wurden von den Lichtquellen aus bis zur Trogwand T an der horizontalen Glasskala s_2 mittels herabhängender Kokonfäden f_1 und f_2 und von dort bis zum Meniskus mit dem Komparator gemessen.

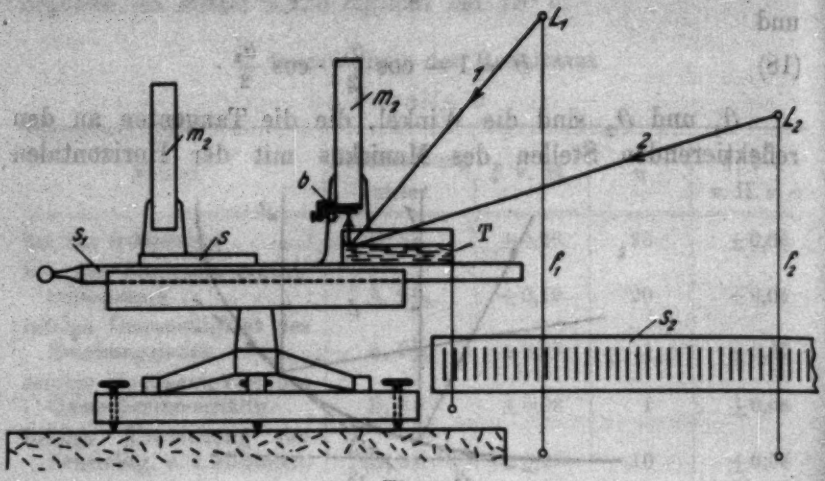


Fig. 6

Die Messung der Höhenkoordinaten von der ebenen Wasseroberfläche bis zu den Lichtquellen geschah mit einem Kathetometer, das Zehntelmillimeter abzulesen gestattete.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

Die Behandlung des folgenden Abschnitts geschieht auf analoge Weise wie bei Reflexionsmethode I (vgl. A, 2).

a) Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat

α) Beobachtungsfehler bei der Lampenkoordinatenmessung. l als Funktion von ϑ berechnet sich aus den Gleichungen (16), (17) und (18), wenn man $\frac{\vartheta_2}{2} = 90^0$ setzt und l deshalb von dieser Stelle aus mißt[1]), zu[2])

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. I_2. S. 1132. 2. Aufl.

2) s' kann vernachlässigt werden.

$$(19)\qquad l = 2\sqrt{\frac{a}{s}}\left\{\frac{1}{4}\log\text{nat}\frac{1+\cos\frac{\vartheta}{2}}{1-\cos\frac{\vartheta}{2}} - \cos\frac{\vartheta}{2}\right\}.$$

ϑ als Funktion der Lampenkoordinaten a (horizontal) und b (vertikal) ist gegeben durch

$$(20)\qquad \vartheta = \frac{1}{2}\operatorname{arc\,tg}\frac{a}{b}.$$

Aus den Gleichungen (19) und (20) ergeben sich die gesuchten Differentialquotienten

$$(21)\qquad \frac{dl}{da} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{s}}\left\{\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{1}{2\sin\frac{\vartheta}{2}}\right\}\frac{b}{a^2+b^2}$$

und

$$(22)\qquad \frac{dl}{db} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a}{s}}\left\{\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{1}{2\sin\frac{\vartheta}{2}}\right\}\frac{a}{a^2+b^2}.$$

β) *Fehlereinflüsse infolge Abweichungen der Sehrichtung von der Vertikalen.* Weichen beide Sehrichtungen um den Winkel ε' von der Vertikalen ab, so wird die Längendifferenz l (analog A, 2a, β_1) um das Stück $\Delta' l$ größer bzw. kleiner gemessen als bei vertikalen Sehrichtungen. Außerdem verschieben sich hierbei die zwei reflektierenden Stellen des Meniskus um gewisse Beträge $\Delta_\vartheta'' l$, die sich unter der Annahme einer unendlich fernen Lichtquelle (analog A, 2a, β_3) berechnen lassen. Der Richtung nach wirkt die Differenz $\Delta''_{\vartheta_1} l - \Delta''_{\vartheta_2} l$ bei gleichem ε' in entgegengesetztem Sinne wie $\Delta' l$, so daß dieses teilweise ausgeglichen wird. Der wirkliche Fehler infolge Abweichung der beiden Sehrichtungen um den Winkel ε' von der Vertikalen ergibt sich daher zu

$$(23)\qquad \begin{cases} \Delta l = \Delta' l - (\Delta''_{\vartheta_1} l - \Delta''_{\vartheta_2} l) \\ \quad = h\cdot\operatorname{tg}\varepsilon' - \sqrt{\frac{a}{s}}\log\text{nat}\left[\frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\vartheta_1}{4}+\frac{\varepsilon'}{8}\right)\cdot\operatorname{tg}\frac{\vartheta_2}{4}}{\operatorname{tg}\frac{\vartheta_1}{4}\cdot\operatorname{tg}\left(\frac{\vartheta_2}{4}+\frac{\varepsilon'}{8}\right)}\right]. \end{cases}$$

b) Grad der experimentellen Beseitigung der Fehlerquellen; Prüfung und Anwendung der Formeln

α) Die Genauigkeit der *Längendifferenzmessung* hing hauptsächlich von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop von $\pm$ 0,002 mm für Strahl 1 (Fig. 5) und $\pm$ 0,003 mm für

Strahl 2 ab und ergab sich bei einmaliger l-Messung unter Berücksichtigung der Ablesegenauigkeit an der Skala s des Komparators (Fig. 6) von $\pm$ 0,001 mm (die Skala war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaicht worden) im Mittel zu $\pm$ 0,004 mm, wodurch an α $\pm$ 0,27 v. H. Fehler entstehen konnten.[1]) Zur Vermeidung einer Vertikalverschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung wurde (analog B, $2a$) nur auf Strahl 1 scharf eingestellt.

β) Besonders verfeinert wurde diesmal die *Lampenkoordinatenmessung*, denn nur so war es überhaupt möglich, die Vorzüge dieser Methode auszunutzen. Durch Schirme konnten die Stellen der linoaren Lichtquellen ausfindig gemacht werden, von denen die im Mikroskop sichtbaren Strahlen kamen. Da mit den unter C, 1 beschriebenen Meßmitteln die Zehntelmillimeter geschätzt werden konnten, war es auch nötig, Korrektionen bis zu diesem Grade zu berücksichtigen. Da die Höhenkoordinaten von den reflektierenden Stellen des Meniskus und nicht von der ebenen Wasseroberfläche an bestimmt werden müssen, wurde eine Korrektion an b_1 und b_2 angebracht, die sich durch Einsetzen der Werte von Fußnote 1, in Gleichung (2) für b_1 zu $-0{,}5$ mm und für b_2 zu $-1{,}7$ mm berechnen ließ. Es ergab sich außerdem durch Vergleich der Glasmaßstäbe, die zur Messung der Lampenabszissen benutzt wurden, mit dem Maßstabe des Kathetometers eine Korrektion an a_1 von $-0{,}2$ mm und an a_2 von $-0{,}8$ mm. Mit den oben beschriebenen Meßmitteln und nach Anbringen der Korrektionen war es möglich, eine einzige Lampenkoordinate auf $\pm 0{,}5$ mm genau zu bestimmen, wodurch bei einmaliger Messung sämtlicher vier Koordinaten nach den Gleichungen (21) und (22), die experimentell nachgeprüft waren, $\pm 0{,}25$ v. H. Fehler an α entstehen konnten.

γ) Fehler bei der Ermittlung des *spezifischen Gewichts* des Wassers und der Luft und bei der *Temperaturmessung* kommen

1) Zur Umrechnung in Hundertteile von α sind folgende Werte benutzt worden, wie sie angenähert den bei Methode III vorhandenen Verhältnissen entsprechen:

$$l = 3 \text{ mm}; \quad \frac{\vartheta_1}{2} = 5^\circ 30'; \quad \frac{\vartheta_2}{2} = 18^\circ 30'.$$

$$a_1 = 35 \text{ cm}; \quad b_1 = 88 \text{ cm}; \quad a_2 = 132 \text{ cm}; \quad b_2 = 39 \text{ cm}.$$

aus Gründen, die schon bei Methode I erwähnt sind, nicht in Betracht (vgl. A, $2b_{4,5}$ und auch Fußnote 1, S. 979).

δ) Die Methode zum *Vertikalstellen der optischen Achse des Beobachtungsmikroskops* beruhte darauf, daß eine ins Fadenkreuz eingestellte Marke am Boden eines Glastroges sich nach dem Eingießen von Wasser um eine Strecke x verschiebt, wenn die optische Achse nicht senkrecht zur Wasseroberfläche steht. Durch eine entsprechende Drehung γ des Komparators kann diese Verschiebung rückgängig gemacht und damit die optische Achse vertikal gestellt werden. Es ergibt sich γ in Bogenmaß für kleine Werte mit großer Annäherung zu

$$\gamma = \frac{x}{e}\,\frac{n}{n-1}, \tag{24}$$

wobei n der Brechungsindex und e die Höhe des aufgegossenen Wassers bedeutet. Eine Verschiebung des Mikroskops in der Vertikalen wegen der veränderten Einstellung nach dem Aufgießen von Wasser ist nur dann ohne Einfluß, wenn die Verschiebungsrichtung mit der optischen Achse zusammenfällt und wenn während der Verschiebung keine Drehung stattfindet. Um ersteres annähernd zu erreichen, wurde der Spalt b (Fig. 6) durch Verschieben in der Horizontalen so eingestellt, daß bei einer Vertikalverschiebung des Mikroskops keine Horizontalverschiebung einer festen Marke (Teilstrich einer Skala) im Mikroskop, sondern nur eine gleichmäßige Verbreiterung nach beiden Seiten eintrat. Eine Drehung des Mikroskops um eine zur Zylinderfläche des Meniskus parallele Achse konnte mittels Fernrohr, Spiegel und Skala auf $\pm 3''$ genau bestimmt werden und wurde, falls sie größer war, durch Nachdrehen des Okularfadens im Beobachtungsmikroskop um den entsprechenden Betrag ausgeglichen. Auf diese Weise war es möglich, x mit $\pm 0{,}0042$ mm Sicherheit zu bestimmen, womit sich die Genauigkeit der Vertikalstellung nach Gleichung (24) ($e = 40$ mm, $n = 1{,}334$) zu $\pm 87''$ ergibt. Nach Gleichung (23) können hierdurch $\pm 0{,}11$ v. H. Fehler an α entstehen.

ε) Auch bei dieser Methode hat man es mit *inhomozentrischem Licht* der Reflexe zu tun. Nach Gleichung (16) könnte man zu einer beliebig großen Längendifferenz (l) gelangen, wenn man nur Strahl 1 genügend vertikal auf den Meniskus fallen ließe. Praktisch ist dies jedoch dadurch be-

grenzt, daß dieser Strahl mit abnehmendem ϑ_1 bald nicht mehr scharf einstellbar wird und daß die entsprechende Lampenkoordinate a_1 außerordentlich fein gemessen werden müßte.

Bei der etwa 40fachen Vergrößerung des Beobachtungsmikroskops traten bei keiner Einstellung Interferenzstreifen auf. Es zeigten sich jedoch bei noch stärkeren Vergrößerungen dieselben Erscheinungen wie bei Methode II[1]) (vgl. B, 2e). Als Blende erwies sich ein Spalt b (Fig. 6) von 1 mm Breite, der in den Horizontalen verschiebbar war, am günstigsten.

ζ) Es wurde ferner auch festgestellt, daß die *Zylinderfläche des Meniskus* genügend *senkrecht zur Verschiebungsrichtung* des Schlittens s_1 (Fig. 6) stand, wenn die Reflexe parallel zum Okularfaden des Beobachtungsmikroskops eingestellt waren.

3. Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen bedeuten l_1 und l_2 die zu Strahl 1 bzw. 2 (Fig. 5) gehörigen Ablesungen an der Skala des Komparators. t ist die Temperatur des destillierten

Tabelle 7

l_2	l_1	$l_2-l_1=l$	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
78,891	75,587	3,304	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	Trog gereinigt; Mikr. horizontal
78,893	75,589	3,304	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	
78,892	75,590	3,302	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	
78,333	75,025	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	frisches Wasser; Mikr. horizontal
78,335	75,027	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	
78,336	75,028	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	
83,063	79,758	3,305	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	frisches Wasser; Mikr. horizontal
83,060	79,755	3,305	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	
83,063	79,759	3,304	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	
78,355	75,052	3,303	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	frisches Wasser; Mikr. horizontal
78,354	75,052	3,302	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	
78,355	75,051	3,304	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	
Mittel		3,3048	33,545	87,34	131,13	27,78	21,3	
Maß		mm	cm	cm	cm	cm	°C	

1) Durch Einstellen auf Interferenzstreifen konnten wie bei Methode II (vgl. Fußnote 2, S. 981) kleinste Änderungen von α nachgewiesen

Wassers (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-8}$ 1 cm Ω). An den Lampenkoordinaten a_1, b_1, a_2 und b_2 sind die unter C, 2b, β beschriebenen Korrektionen schon angebracht.

Aus den Mittelwerten der Tab. 7 und dem bekannten spezifischen Gewichte des Wassers und der Luft (vgl. C, 2b, γ) wird mit Hilfe der Gleichungen (16), (17), (18) und (20) die Oberflächenspannung zu 7,377 mg/mm bei 21,3° C berechnet. Die Umrechnung auf 18° C (vgl. A, $2b_5$) ergibt 7,429 mg/mm.

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten drei Meßreihen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 8

l mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	$t°$ C	α_t mg/mm	$\alpha_{18°}$ mg/mm
3,3048	33,545	87,34	131,13	27,78	21,3	7,377	7,429
2,8336	33,97	80,03	131,23	47,59	18,7	7,428	7,439
2,9933	36,29	87,78	131,24	39,13	20,6	7,384	7,425

Mittel: $\alpha = 7{,}431$ mg/mm bei 18° C.

4. Genauigkeit des Resultats

Tabelle 9

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	$\frac{\xi}{\sqrt{n}}$ v. H v. α
bei der l-Messung	C, 2b, α	$\pm 0{,}27$	36	$\pm 0{,}05$
bei der Lampenkoordinatenmessung	C, 2b, β	$\pm 0{,}25$	12	$\pm 0{,}07$
infolge Abweichungen der Sehrichtungen von der Vertikalen	C, 2b, δ	$\pm 0{,}11$	12	$\pm 0{,}03$

werden. Da Längenänderungen von $\pm 0{,}002$ mm (bei $\vartheta = 8°$) gerade noch zu bemerken waren, ergab sich aus der Gleichung

$$\frac{dl}{d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot s}} \left[\frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{1 - \cos \frac{\vartheta}{2}} - \cos \frac{\vartheta}{2} \right] = 0{,}25$$

die noch meßbare kleinste Änderung von α zu $d\alpha = \pm 0{,}007$ mg/mm. Da der Klammerausdruck der obigen Gleichung Null werden kann, so gibt es eine Stelle auf dem Meniskus $\left(\text{und zwar bei } \frac{\vartheta}{2} = 16° 45' 42''\right)$, deren Tangente bei Änderung von α denselben Wert behält.

Die mittlere Genauigkeit des Resultats ergibt sich aus Tab. 9 (vgl. A, 5) zu

$$\pm 0.09 \text{ v. H. von } \alpha.$$

Die Genauigkeit einer Einzelmessung beträgt $\pm$ 0,38 v. H. von α. Sie ist nur wenig größer als bei B. Die Methode III hat jedoch den wesentlichen Vorzug, einen Durchgang der Strahlen durch den Glastrog und hieraus entspringende einseitige Fehler gänzlich zu vermeiden. Die Längendifferenzmessung ist verhältnismäßig leicht durchführbar. Die hierbei erzielte größere Genauigkeit geht jedoch auf Kosten einer feiner durchzuführenden Koordinatenmessung.

D. Zusammenstellung der Ergebnisse der drei Reflexionsmethoden

Tabelle 10

Methode	$\alpha_{18^\circ C}$ mg/mm	Genauigkeit in Hundertteilen von α
I	7,421	$\pm$ 0,14
II	7,424	$\pm$ 0,14
III	7,431	$\pm$ 0,09

Die Mittelwertbildung mit Gewichten, die den reziproken mittleren Genauigkeiten entsprechen, liefert

$$\alpha = 7{,}426 \text{ mg/mm bei } 18^\circ \text{ C}$$

auf $\pm$ 0,07 v. H. genau. Zur Umrechnung in absolutes Maß kann die Erdbeschleunigung von Heidelberg zu 980,99 cm/sec^2 angenommen werden.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Reflexionsmethode mit solchen anderer statischer Methoden, die größere Genauigkeit beanspruchen, wird in der nächsterscheinenden Arbeit gegeben.

Heidelberg, den 22. Februar 1927.

(Eingegangen 1. März 1927.)

5. *Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur;*

von Helmut Moser

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg[1]).

Bei der Messung des Absolutwertes der Oberflächenspannung des reinen Wassers mit der in der Durchführung einfachen und einwandfreien Bügelmethode von Lenard[2]) muß verlangt werden, daß die in der Rechnung vorausgesetzte Form der Bügel aufs genaueste verwirklicht ist. Daß dies schon in großem Maße möglich war, zeigen die mit den bisher bestgeformten Bügeln von Hrn. Zachmann ausgeführten Messungen an Wasser.[3]) Die mit Bügeln gleicher Meßdrahtlänge erhaltenen α-Werte unterscheiden sich hier nur um höchstens 0,2 v. H. Eigene Untersuchungen mit Bügeln derselben Lötweise zeigten anfänglich bedeutend größere Schwankungen in den α-Werten infolge kleiner mit dem Mikroskop erkennbarer Unregelmäßigkeiten in der Form. Dank Entgegenkommens der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M., die die Herstellung der Bügel übernommen hatte, ist es jedoch gelungen, unter Anwendung einer neuen Lötweise dieselben so zu vervollkommnen, daß keine Schwankungen in den Zehnteln v. H. der α-Werte infolge Unregelmäßigkeiten in der Form mehr auftraten. Dies zeigt sich im folgenden an eingehenden Beobachtungen. Auch wird gezeigt, nach welchen Gesichtspunkten man die Formbrauchbarkeit dieser Bügel zutreffend beurteilt.

Mit diesen aufs genaueste gearbeiteten durchbohrten Bügeln wurde die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des reinen Wassers zwischen 0° und 100°C unter-

1) II. Teil der Heidelberger Dissertation, der Naturw.-Math.-Fak. vorgelegt am 7. Januar 1927.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381 ff. 1924.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 400.

sucht, wobei auch auf die Temperaturmessung besondere Sorgfalt verwendet wurde. Durch geeignete Wahl der Heizvorrichtung war es möglich, die Temperatur des Wassers während der Messung konstant zu erhalten und auch Temperaturdifferenzen zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung genügend zu vermeiden, so daß die Meßgenauigkeit in der Nähe des Siedepunktes des Wassers nicht wesentlich hinter der bei Zimmertemperatur zurückblieb.

Am Schlusse dieser Arbeit wird das Meßergebnis der Bügelmethode mit den bisher besten Ergebnissen nach der Reflexions- und Steighöhenmethode zusammengestellt, wobei sich Übereinstimmung bis in die Zehntel v. H. zeigt.

A. Die Formbrauchbarkeit der Bügel

1. Die neue Lötweise

Bei der Herstellung der durchbohrten Bügel zeigte sich die Schwierigkeit, sie so zu löten, daß sich kein Lot an der Innenseite Rahmendraht–Meßdraht ansetzte. Die neue Lötweise besteht darin, daß der Meßdraht l durch die Bohrungen b der Rahmendrähte BB gezogen, nach oben umgebogen und am oberen Teil der Rahmendrähte angelötet wird, wie es Fig. 1 zeigt. Da der Meniskus nur bei b und unterhalb b am Rahmendraht ansitzt[1]), stört das Lot oben gar nicht.

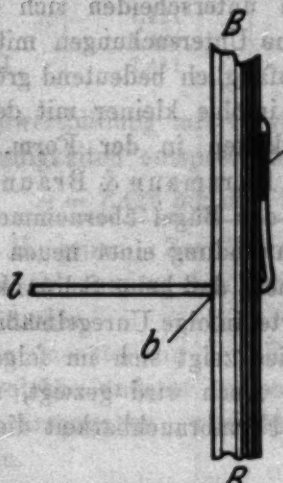


Fig. 1

1) Vgl. Fig. 3 bei P. Lenard, a. a. O. S. 393.

2. Prüfung der Formbrauchbarkeit durch Versuche; Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers bei Zimmertemperatur

Für die folgenden Messungen wurde die von Hrn. Lenard angegebene Versuchsanordnung benutzt.[1]) Sämtliche Fehlerquellen wurden aufs sorgfältigste berücksichtigt. Zur Berechnung der Oberflächenspannung diente die Formel:

$$(1)\quad \alpha = \alpha' - r\left(\sqrt{2\alpha' s} - \frac{2\alpha'}{l}\right) + r^2\left[\left(1+\frac{\pi}{4}\right)s - \frac{3}{l}\sqrt{2\alpha' s}\right]^{2}),$$

worin

$\alpha' = \frac{P'' - P'}{2l}$ = Rohwert von α, s = spezifisches Gewicht,

$2r$ = Meßdrahtdurchmesser, l = Meßdrahtlänge.

Die Bügel sind dann als vollkommen zu bezeichnen, wenn der durch diese Formel nicht erfaßte Einfluß der Rahmendrähte auf die Oberflächengestaltung an den Enden des Meßdrahtes, bei Bügeln gleicher Rahmen- und Meßdrahtdicke und verschiedener Meßdrahtlänge gleich groß ist (in mg), denn dann ist es möglich, durch Verknüpfung von Messungen (α_1 und α_2) mit zwei Drahtlängen (l_1 und l_2) nach der Formel

$$(2)\quad \alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1)\frac{l_1}{l_2 - l_1}^{3})$$

diesen Einfluß zu eliminieren.

Diese Elimination wird im folgenden graphisch ausgeführt. Wird α als Funktion von l aufgetragen, so folgt aus der Konstanz der Fehler in mg bei verschiedenen Meßdrahtlängen, daß die Fehler in mg/mm der Meßdrahtlänge umgekehrt proportional sind und die Kurve, welche α als Funktion von l darstellt, somit eine gleichseitige Hyperbel sein muß. Abweichungen von der Hyperbelform, die graphisch leicht unmittelbar merklich werden, bedeuten Unvollkommenheiten der Bügel.

Die in den folgenden Kurven enthaltenen Werte sind mit Bügeln der neuen Lötweise und der drei letzten und besten Sendungen erhalten. Die Rahmendrähte ($2R = 0{,}5$ mm) waren aus Messing, die Meßdrähte aus Platin angefertigt.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 401.
2) P. Lenard, a. a. O. S. 396, Formel (5″).
3) P. Lenard, a. a. O. S. 397, Formel (6).

Fig. 2 enthält die α-Werte für Transformatorenöl ($s = 0{,}882$ g/cm³) mit Bügeln der zweiten Sendung bei 22° C.

Die Asymptote der obigen Kurve ist aus den drei mittleren Werten nach Gleichung (2) berechnet worden. Es zeigen sich deutliche Abweichungen der Werte des 1- und 5 cm-Bügels von der Kurve. Bei letzterem ist die Abweichung nicht etwa ein durch Meßfehler bedingtes zufälliges Ergebnis, denn die Meßgenauigkeit war hier schon größer als $\pm$ 0,1 v.H.

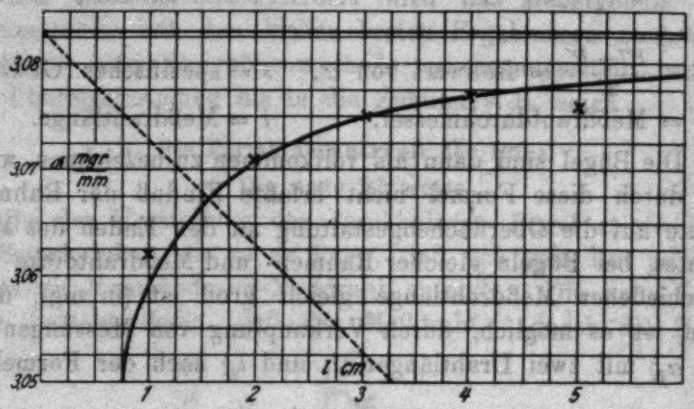


Fig. 2

Dieser Bügel zeigte unter dem Zuge der Wasserhaut wegen seiner großen Länge eine ziemlich starke Durchbiegung des Meßdrahtes und lieferte daher zu kleine Werte.[1]) Bei dem 1-cm-Bügel liegt die Abweichung an der Grenze der Meßgenauigkeit. Sie war jedoch auch bei Messungen an Wasser vorhanden, wo die Meßgenauigkeit bedeutend größer war. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Oberflächengestaltung beim ersten Maximum nicht mehr dieselbe ist wie bei Bügeln mit längerem Meßdrahte. Dieser ist hier schon so kurz, daß die durch die Rahmendrähte veränderten Oberflächenteile in der Mitte des Meßdrahtes ineinandergreifen. Daß diese Abweichung bei kleinen Drahtlängen einmal eintreten muß, ergibt sich schon daraus, daß für sehr kleine l α nicht negativ werden kann, wie es der Hyperbelform der obigen Kurve entsprechen würde. Bügel von 1 und 5 cm Meßdraht-

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 400.

länge erwiesen sich daher dort, wo es auf äußerste Genauigkeit ankommt, als unbrauchbar.

Zu den folgenden Messungen an destilliertem Wasser (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-6}$ 1/cm Ω), deren Ergebnisse in den Kurvenpunkten der Fig. 3 enthalten sind, wurden ausschließlich Bügel von 2, 3 und 4 cm Meßdrahtlänge benutzt. Die einzelnen Kurvenpunkte sind Mittelwerte aus vier Messungen, die mittels des Temperaturkoeffizienten 0,0158 mg/mm/°C auf 18° umgerechnet wurden. Der Barometerstand betrug im Mittel 756 mm Hg.

Die Asymptoten stellen die Mittelwerte dar aus den Ergebnissen der Formel (2) für die 4- und 2- und die 4- und 3-cm-Bügel. Durch die geringen Abweichungen zusammengehöriger Werte von der Hyperbel wird die Güte der betreffenden Sendung angezeigt. Beim Vergleich der Werte von Bügeln gleicher Meßdrahtlänge und Meßdrahtdicke (zweite und dritte Sendung) zeigt sich Übereinstimmung bis zu 0,004 mg/mm. Die Bügel der ersten Sendung liefern bedeutend kleinere

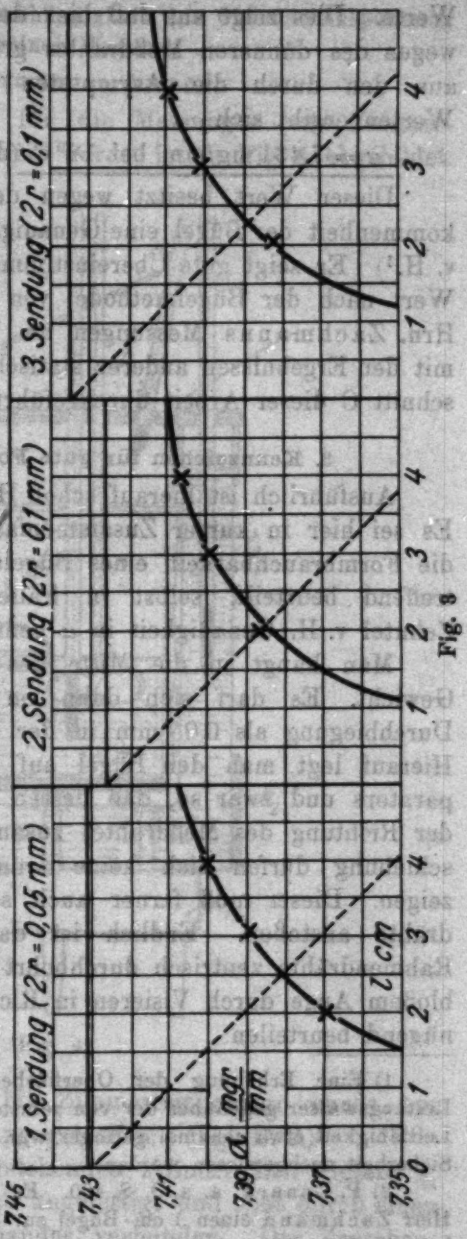


Fig. 3

Werte. Dies zeigt an, daß hier der zu eliminierende Fehler wegen des dünneren Meßdrahtes größer ist. Als Mittelwert aus den durch die Asymptoten dargestellten korrigierten Werten ergibt sich

$$\alpha = 7{,}431 \text{ mg/mm bei } 18^\circ \text{C (destilliertes Wasser.)}$$

Dieser Wert besitzt wegen der oben erwiesenen Vollkommenheit der Bügel eine Genauigkeit von mindestens $\pm$ 0,1 v. H.[1]) Er zeigt gute Übereinstimmung mit dem bisher besten Wert nach der Bügelmethode von 7,443 mg/mm (18° C) aus Hrn. Zachmanns Messungen an Wasser.[2]) Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer statischer Methoden wird im Abschnitt C dieser Arbeit durchgeführt.

3. Kennzeichen für gute Formbrauchbarkeit

Ausführlich ist hierauf schon Herr Lenard eingegangen.[3]) Es sei hier in kurzer Zusammenfassung angegeben, wie man die Formbrauchbarkeit eines Bügels der neuen Lötweise zutreffend beurteilt, selbst in Fällen, wo die Form für ein Zehntel v. H. Genauigkeit in α genügen soll.

Man hängt in die Mitte des Meßdrahtes ein 500 mg-Gewicht. Es darf sich dann im Mikroskop keine größere Durchbiegung als 0,05 mm in der Mitte des Drahtes zeigen. Hierauf legt man den Bügel auf den Schlitten eines Komparators und zwar so, daß dessen Verschiebungsrichtung mit der Richtung des Meßdrahtes zusammenfällt. Bei einer Verschiebung dürfen sich keine Krümmungen des Meßdrahtes zeigen. Dieser muß ferner auch senkrecht an die Rahmendrähte anstoßen. Endlich ist darauf zu achten, daß die Rahmendrähte zentrisch durchbohrt sind. Man kann dies mit bloßem Auge durch Visieren in Richtung des Meßdrahtes genügend beurteilen

1) Eine Erhöhung der Oberflächenspannung von Heidelberger Leitungswasser gegenüber der von reinstem destillierten Wasser, dessen Leitfähigkeit etwa zehnmal geringer war, um etwa 0,1 v. H. konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 400. Es sei hier noch erwähnt, daß Herr Zachmann einen 1 cm-Bügel zur Korrektion nach Gleichung (2) benutzt hat, der, wie oben gezeigt wurde, für genaueste Messungen nicht zu gebrauchen ist.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 397—401.

B. Messung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des reinen Wassers

1. Versuchsanordnung

Das Gefäß, welches für die Messungen von Zimmertemperatur bis 100° C benutzt wurde, ist in Fig. 4 abgebildet.

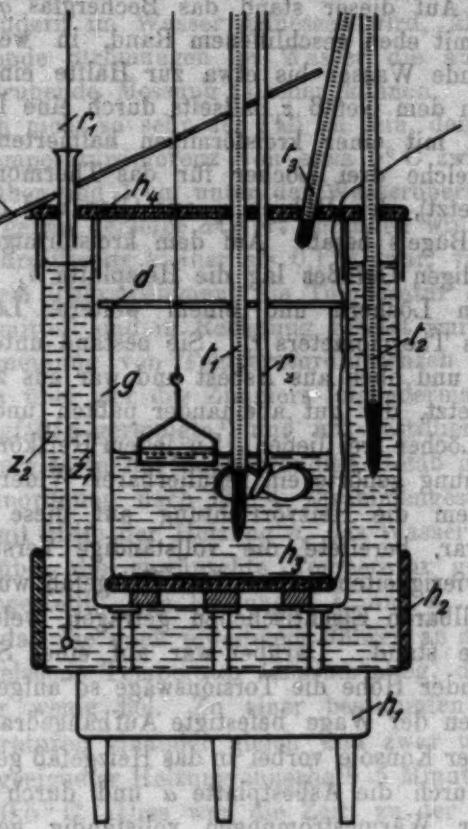


Fig. 4

Bei Messungen von 0° C bis Zimmertemperatur wurde nur eine geringfügige Abänderung getroffen. (Vgl. B, 2.)

Die beiden ineinanderstehenden zylindrischen Gefäße z_1 und z_2 waren aus Zinkblech angefertigt und oben durch einen ringförmigen Deckel miteinander verbunden. Der Zwischenraum war gewöhnlich mit Wasser ausgefüllt, dessen Temperatur mit dem Thermometer t_2 gemessen werden konnte.

Gleichmäßige Temperaturverteilung wurde mit dem Rührer r_1, der unten einen Dreiviertelring besaß, hergestellt. Geheizt wurde mittels der Heizplatte h_1 und des Heizringes h_2. Das ganze doppelwandige Gefäß war noch mit einem 1,5 cm dicken Filzmantel (in Fig. 4 nicht gezeichnet) umgeben. Auf dem Boden des Gefäßes z_1 lag auf drei Glasstreifen die Heizplatte h_3. Auf dieser stand das Becherglas g (Durchmesser = 11 cm) mit eben geschliffenem Rand, in welches das zu untersuchende Wasser bis etwa zur Hälfte eingefüllt wurde. Es war von dem Gefäß z_1 allseits durch eine Luftschicht getrennt und mit einer kreisförmigen halbierten Glasplatte d bedeckt, welche drei Löcher für das Thermometer t_1 (nach vorne versetzt), den Rührer r_2 aus Glas und den Aufhängedraht des Bügels besaß. Auf dem kreisförmigen Deckel des doppelwandigen Gefäßes lag die Heizplatte h_4 mit drei entsprechenden Löchern und einem weiteren Loch zum Einstecken des Thermometers t_2. Sie bestand unten aus dickem Eisenblech und oben aus Asbest und war aus zwei Teilen zusammengesetzt, die gut aneinander paßten und nur die notwendigen Löcher frei ließen. Zu jedem Heizkörper der obigen Heizanordnung gehörte ein regulierbarer Widerstand.

Nachdem die Heizvorrichtung auf diese Weise durchgebildet war, bereitete die vollständige Versuchsanordnung keine Schwierigkeiten mehr. Das Heizgefäß wurde von einem fein verstellbaren Eisentischchen getragen, welches auf einer Holzkonsole stand. Darüber war auf einer Steinkonsole in entsprechender Höhe die Torsionswage so aufgestellt, daß der am Häkchen der Wage befestigte Aufhängedraht des Bügels dicht an der Konsole vorbei in das Heizgefäß gelangen konnte. Sie war durch die Asbestplatte a und durch einen Metallschirm vor Wärmeströmungen vollständig geschützt. Der Rührer r_2 konnte mittels eines Übersetzungsrades in schnelle Umdrehung gebracht werden. Er war ebenso wie die Thermometer an einem Eisenstativ befestigt. Die ganze Anordnung war so bemessen, daß gleichzeitig der Meßhebel der Wage vorgeschoben, das Heizgefäß gesenkt und der Nullzeiger der Wage beobachtet werden konnte.

2. Erzeugung verschiedener Temperaturen von 0 bis 100° C unter Vermeidung von Temperaturdifferenzen zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung

Die Vermeidung von Temperaturunterschieden zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung ist sowohl deshalb notwendig, weil die Temperatur nicht an der Wasseroberfläche sondern im Wasser gemessen wird, als auch weil etwa auftretende Strömungen im Wasser die auf statischer Grundlage beruhende Messung fälschen können. Das letztere scheint jedoch nicht so sehr der Fall zu sein, denn bei 90° C und einer Temperaturdifferenz von etwa 5° C zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche wurde auf 0,2 v. H. genau derselbe α-Wert gefunden wie dann, wenn die Temperaturdifferenz kleiner als 0,1° C war, vorausgesetzt, daß mit einem Thermoelement die Temperatur der Wasseroberfläche ermittelt und in Rechnung gesetzt wurde.

Die Vermeidung von Temperaturdifferenzen geschah bei Temperaturen über der des Zimmers folgendermaßen. Nachdem das sorgfältig gereinigte[1]) und mit destilliertem Wasser gefüllte Becherglas in das doppelwandige Gefäß gebracht und die ganze Anordnung nach Fig. 4 zusammengestellt worden war, wurde mit Hilfe der Heizung h_3 das Wasser im Becherglas etwas über die gewünschte Temperatur gebracht und hierauf h_3 abgestellt. Die Heizungen h_1 und h_2 wurden nun so reguliert, daß die nach jeweiligem Rühren an dem Thermometer t_2 abgelesene Temperatur langsam stieg, die an t_1 abgelesene sehr wenig fiel. Zu einer bestimmten Zeit waren beide Temperaturen einander gleich und zwar unterschieden sie sich bei geeigneter Heizung innerhalb 5 Minuten um nicht mehr als $\pm$ 0,5° C. Dies war die Zeit, zu der die Messung geschehen mußte, denn wie ein statt des Bügels eingeführtes Thermoelement zeigte, war jetzt die Temperaturdifferenz zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche selbst bei Temperaturen über 90° C nie größer als $\pm$ 0,1° C. Unbedingt nötig war während des ganzen Versuches die Heizung h_4. Sie verhinderte nämlich ein Aufsteigen der das

1) Über das Reinigungsverfahren vgl. Kap. A, 3 der vorhergehenden Arbeit.

Becherglas umgebenden Luft und mußte zu diesem Zwecke so reguliert werden, daß das Thermometer t_3 je nach der Höhe der Temperatur 10—30° C höher zeigte als t_1.

Bei Messungen unter Zimmertemperatur konnten die Heizungen h_1 und h_4 wegfallen. Das doppelwandige Gefäß stand dafür auf einer Asbestplatte und war mit einer mit entsprechenden Löchern versehenen halbierten Glasplatte bedeckt, auf der noch eine Asbestplatte lag. Der Raum zwischen z_1 und z_2 (Fig. 4) wurde mit fein zerstoßenem Eis gefüllt, dem wenig Kochsalz zugefügt war, so daß die Kältemischung $-2°$ bis $-3°$ C zeigte. Nachdem das Becherglas in einer anderen Kältemischung auf nahezu 0° C abgekühlt war, wurde die ganze Versuchsanordnung zusammengestellt und sich einige Zeit selbst überlassen. Der erste Temperaturausgleich zwischen t_1 und t_2 erfolgte dann in der Nähe von 0° C. Die Heizung h_3 hatte nun die Aufgabe, die Temperatur des Wassers im Becherglas gegenüber der im doppelwandigen Gefäß etwas zu erhöhen, so daß nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten) der obige Zustand der Temperaturgleichheit wieder eintreten konnte. Es war auf diese Weise im besten Falle möglich, in Intervallen von 2° C Messungen auszuführen, wobei die Temperaturdifferenz (zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche) kleiner als $\pm$ 0,1° C war.

3. Besondere Maßnahmen bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α

Die bei Messungen mit der Bügelmethode nötigen Vorsichtsmaßregeln sind bereits von Hrn. Lenard angegeben worden.[1]) Es werden hier nur die Maßnahmen beschrieben werden, die bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α etwas verändert vorgenommen wurden oder sich als vorteilhaft erwiesen.

Wird bei der Messung der Kraft mit der Federwage noch die Kenntnis der Zehntelmilligramme verlangt, so sind Teilfehler an der Skala, elastische Nachwirkung und die Abhängigkeit des mit der Belastung proportional steigenden Fehlers von der Temperatur zu berücksichtigen. Sämtliche Fehler der

1) P. Lenard, a. a. O. S. 397 ff.

Wage lassen sich bei der Bügelmethode dadurch vermeiden, daß man bei der Leerwägung (P') ein bekanntes Gewicht (Zusatzgewicht) auflegt, daß dem Zuge der Flüssigkeit annähernd gleichkommt, so daß man in demselben Skalenbereich bleibt, wie vorher bei der Wägung mit dem Zuge der Flüssigkeit am Meßdraht (P''). Diese Wägung mit Zusatzgewichten erwies sich besonders bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α infolge der ziemlich langen Dauer einer Meßreihe (etwa 5 Stunden) von großem Vorteil.[1]) Es genügte nämlich eine Eichung der Wage zu Beginn und am Ende der Messungen, da eine rohe Korrektion der sich ergebenden kleinen Skalendifferenzen ausreichte. Die Gewichte der nötigen Zusatzgewichte konnten durch Vergleich mit zwei von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaichten 500-mg-Reitergewichten auf zwei Torsionswagen, deren Fehler ermittelt worden waren, auf $\pm$ 0,1 mg genau bestimmt werden.

Der 50 cm lange und 0,05 mm dicke Aufhängedraht des Bügels aus Platin wurde vor jeder Messung schwach ausgeglüht. Die Dehnung des Drahtes bei 500 mg Belastung betrug 0,05 mm, wofür die Rechnung bei 0,5 mm dickem Rahmendraht nur 0,02 mg Fehler am Leergewicht liefert.[2])

Der Meßdraht des Bügels wurde vor jedem Versuch dadurch horizontal gestellt, daß der Bügel außerhalb des Heizgefäßes so am Aufhängedraht befestigt wurde, daß das Spiegelbild des Meßdrahtes in einer von unten genäherten Wasseroberfläche dem Draht parallel erschien.

Als ein Kennzeichen für gute Benetzung konnte wegen der Geschlossenheit des Heizgefäßes nicht die Ausbildung einer Perlschnur am Meßdraht nach dem Abreißen der Flüssigkeit festgestellt werden. Das zweite Maximum der kapillaren Zugkraft war nur mit Bügeln von 1 cm Meßdrahtlänge gut zu erhalten, die jedoch aus oben erwähnten Gründen (vgl. A, 2) nicht benutzt wurden. Bei Bügeln mit längerem Meßdraht wurde es meistens zu schnell übersprungen. Es ließ sich jedoch nach einiger Übung dadurch mit ziemlicher Sicherheit

1) Die Wägung mit Zusatzgewichten war auch schon bei den Messungen bei Zimmertemperatur (A, 2) angewandt worden.

2) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 402. Fußnote 2.

feststellen, daß der Ruck des Nullzeigers nach oben nicht so plötzlich erfolgte wie bei unvollkommener Benetzung. Ein weiteres Kennzeichen für gute Benetzung bildete auch die gute Konstanz der α-Werte bei gleichen Temperaturen, die sich selbst bei solchen über 90° C um nicht mehr als $\pm$ 0,1 v. H. voneinander unterschieden.

Der von dem Heizgefäß bei hohen Temperaturen aufsteigende, durch Schirme von der Wage ferngehaltene Luftstrom beeinflußte dieselbe und auch den Aufhängedraht so wenig, daß das Gewicht eines Bügels bei der Wägung mit und ohne Luftstrom auf $\pm$ 0,1 mg gleich gefunden wurde.

4. Messungen

In der folgenden Tabelle werden einige Messungen mit einem Bügel der neuen Lötweise [l = 39,858 mm (18° C); $2r$ = 0,100 mm] für destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit $3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm}\,\Omega}$ bei Temperaturen zwischen 0° und 10° C mitgeteilt. In der ersten Rubrik sind die Zeiten aufgeschrieben, zu denen die betreffenden Beobachtungen gemacht wurden. P'' ist die Ablesung an der Wage beim ersten Maximum, $P' + z$ das um das Zusatzgewicht z vermehrte Leergewicht des Bügels. Die kleine Differenz beider $(P'' - (P' + z))$ kann mittels des durch Eichung der Wage am Anfang und am Ende der Meßreihe gewonnenen Koeffizienten 0,9985 in Milligramm ausgedrückt werden. t_1 ist die unkorrigierte Temperatur des Wassers im Becherglas, t_2 die mit einem Normalthermometer gemessene Temperatur im doppelwandigen Gefäß (Fig. 4). Beide wurden nach tüchtigem Rühren abgelesen und stimmen auch nach der Korrektion von t_1 (vgl. letzte Spalte) miteinander auf $\pm$ 0,5° C überein. Die 7. Spalte gibt die als Mittelwert aus vier Messungen berechnete Spannung des Wassers in Milligramm an. Das Zusatzgewicht z war hierfür zu 617,70 mg auf $\pm$ 0,1 mg genau bestimmt worden. Der Barometerstand betrug im Mittel während der Messung 740 mm Hg.

Die Berechnung von α geschah nach der Formel:

$$\alpha = \frac{P'' - P'}{2l} - r\sqrt{\frac{P'' - P'}{l} \cdot s} + r^2\left(1 + \frac{\pi}{4}\right)s. \tag{3}$$

Tabelle 1

Zeit	P'' skt.	$(P'+x)$ skt.	$P''-(P'+x)$ skt.	t_1	t_2	$(P''-P')$ mg	a mg/mm	t °C
4h 0m	458,8	452,1	+6,7	1,1	0,9			
	459,0	452,0	+7,0	1,1	0,9			
	459,3	452,3	+7,0	1,1	1,1			
4h 5m	459,0	452,1	+6,9	1,1	1,3			
		Mittel:	+6,90	1,10		624,59	7,642	1,30
4h 15m	456,1	452,1	+4,0	3,5	3,2			
	456,8	452,6	+4,2	3,5	3,3			
	456,9	452,6	+4,3	3,5	3,3			
4h 25m	456,7	452,9	+3,8	3,5	3,5			
		Mittel:	+4,08	3,50		621,77	7,608	3,67
4h 50m	454,2	453,0	+1,2	5,65	5,3			
	454,3	453,1	+1,2	5,65	5,3			
	454,4	453,0	+1,4	5,65	5,4			
5h 3m	454,9	453,5	+1,4	5,65	5,5			
		Mittel:	+1,30	5,65		619,00	7,573	5,81
5h 15m	453,1	453,7	−0,6	7,2	6,9			
	453,1	453,5	−0,4	7,2	6,9			
	452,7	453,4	−0,7	7,2	7,0			
5h 29m	452,7	453,9	−1,2	7,2	7,2			
		Mittel:	−0,78	7,20		616,97	7,548	7,35

Es wurden alle Glieder mit reziprokem l in der Formel (1) weggelassen, wodurch bei nachheriger Anwendung der Gleichung (2) die Genauigkeit nicht eingeschränkt wird. Berücksichtigt wurde auch eine Längenänderung des Meßdrahtes mit der Temperatur. Bei den korrigierten Temperaturen in der letzten Spalte der Tab. 1 ist die Lage der Fixpunkte und der Kaliberfehler des Thermometers t_1 aus Jenaer Glas berücksichtigt. Mit Hilfe der Landolt-Börnsteinschen Tabellen (4. Aufl.) wurde der Fehler des vorstehenden Fadens bestimmt und die Temperatur auf die Skala eines Wasserstoffthermometers umgerechnet. Die Nullpunktsdepression nach einhalbstündigem Erwärmen auf 100° C wurde zu 0,02° C ermittelt und wegen ihrer Geringfügigkeit nicht weiter berücksichtigt.

Tab. 1 soll als Beispiel zeigen, wie die in der folgenden Tab. 2 zusammengestellten α-Werte mit Bügeln der zweiten Sendung (vgl. A, 2) gefunden wurden und welche Korrektionen angebracht sind.

Tabelle 2

$l = 19{,}984$ mm $2r = 0{,}101$ „		$l = 30{,}117$ mm $2r = 0{,}100$ „		$l = 39{,}858$ mm $2r = 0{,}100$ „					
α mg/mm	t °C	α mg/mm	t °C	α mg/mm	t °C	α mg/mm	t °C	α mg/mm	t °C
7,607	0,40	7,689	0,40	7,659	0,0	7,404	16,69	6,707	59,17
7,550	4,36	7,594	3,37	7,642	1,30	7,366	19,47	6,658	62,36
7,489	8,23	7,552	6,15	7,625	2,39	7,340	21,07	6,597	65,48
7,423	12,51	7,494	10,03	7,608	3,67	7,301	23,36	6,559	67,70
7,361	16,59	7,447	13,01	7,595	4,47	7,260	26,35	6,521	69,73
7,284	22,16	7,394	16,69	7,573	5,81	7,217	28,96	6,483	72,01
7,104	33,56	7,358	19,07	7,563	6,36	7,160	32,26	6,442	74,08
6,920	44,60	7,214	28,50	7,548	7,35	7,133	34,08	6,396	76,63
6,756	54,68	7,027	39,89	7,531	8,63	7,097	36,50	6,356	78,88
6,577	65,11	6,863	49,58	7,520	9,24	7,045	39,49	6,304	81,85
6,386	75,68	6,677	60,60	7,503	10,47	6,997	42,14	6,271	83,78
6,209	85,28	6,502	70,48	7,489	11,42	6,949	45,25	6,211	86,80
6,010	95,89	6,330	79,68	7,467	12,72	6,925	46,65	6,171	89,20
		6,145	89,96	7,454	13,60	6,881	49,16	6,098	92,82
		5,961	99,40	7,436	14,75	6,838	51,83	6,049	95,67
				7,417	16,09	6,803	53,79	6,018	97,27
				7,394	17,47	6,756	56,38	5,963	99,95

Die einzelnen Werte der Tab. 2 sind Mittelwerte aus vier Messungen, die so auf Meßreihen verteilt wurden, daß die Dauer derselben höchstens 6 Stunden betrug. Daß Verunreinigungen während dieser Zeit nicht hinzugekommen waren, ließ sich daraus ersehen, daß am Ende einer Meßreihe derselbe α-Wert bei Zimmertemperatur gefunden wurde wie am Anfang. Da die Meßgenauigkeit bei dem 4-cm-Bügel wesentlich größer ist wie bei den Bügeln mit 2 und 3 cm langem Meßdraht, enthält die letzte Rubrik der Tab. 2 die größte Anzahl von Messungen. Die Werte der ersten und zweiten Rubrik dienen hauptsächlich zur Ermittlung des korrigierten Wertes von α nach Gleichung (2). Der mittlere Barometerstand betrug für Messungen unter Zimmertemperatur (18° C) 744 mm Hg und für solche über 18° C 752 mm Hg.

Zum Ausgleich der Fehler der α-Werte desselben Bügels und zur Bestimmung des korrigierten Wertes von α diente das graphische Verfahren. Fig. 5 zeigt das Stück der graphischen Darstellung von 0—10° C, die im Original für den ganzen Bereich von 0—100° C in solchem Maßstabe ausgeführt wurde, daß einem Zentimeter 1° C bzw. 0,02 mg/mm entsprach.

Die Kurven I, II und III stellen die ausgeglichenen α-Werte der Bügel von 2, 3 und 4 cm Meßdrahtlänge dar. Die durchschnittlichen Abweichungen der mit dem 4-cm-Bügel beobachteten Werte (aus Tab. 2) von der Kurve III betragen weniger als $\pm$ 0,05 v. H. Bei den beiden anderen Bügeln sind sie entsprechend der weniger großen Meßgenauigkeit etwas

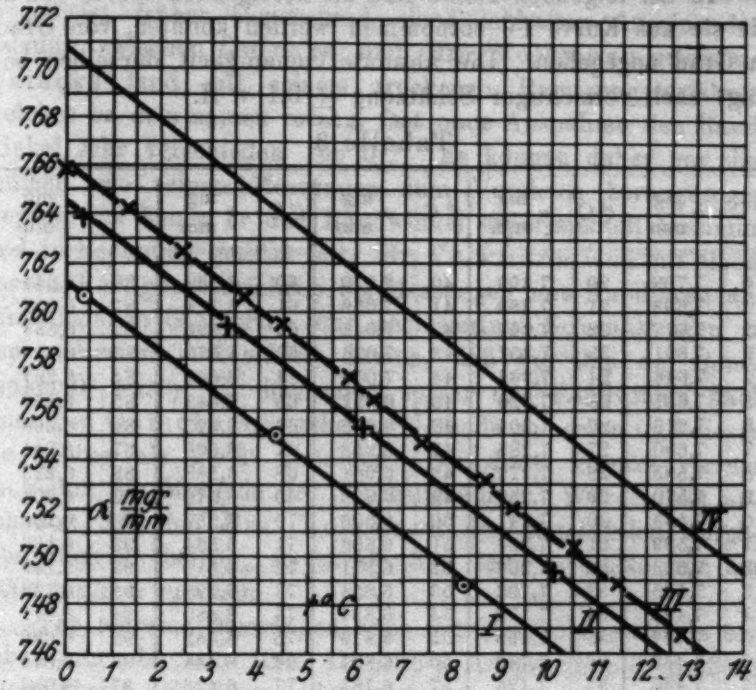


Fig. 5

größer. Die drei Kurven (I, II und III) laufen nicht ganz parallel. Ihre Abstände verringern sich mit zunehmender Temperatur jedoch so wenig, daß dies in dem Intervall von 0—10° C kaum deutlich zu sehen ist. Es zeigen sich außerhalb der Meßgenauigkeit keine Unregelmäßigkeiten (Maxima oder Minima) in den Kurven, besonders auch nicht bei 4° C.

Der korrigierte Wert von α wurde durch Mittelnahme aus den Ergebnissen der Formel (2) für die aus den Kurven I u. III und II u. III entnommenen Werte von 2 zu 2° C ausgerechnet und graphisch aufgetragen. Die so erhaltenen Punkte wurden durch eine Kurve miteinander verbunden, die

in Fig. 5 als Kurve IV wiedergegeben ist. Diese kann durch die Formel

$$\alpha_t = 7{,}709 - 0{,}0151\,t - 0{,}0000202\,t^2 \tag{4}$$

in mg/mm auf mindestens $\pm$ 0,06 v. H. genau von 0—100° C dargestellt werden.

In der folgenden Tab. 3 sind die korrigierten Werte von α, wie sie aus Kurve IV entnommen werden konnten, von Grad zu Grad angegeben. Die absolute Genauigkeit derselben beträgt nach vorsichtiger Schätzung $\pm$ 0,1 v. H.

Tabelle 3

t^0 C	α mg/mm	t^0 C	α mg/mm	t^0 C	α mg/mm	t^0 C	α mg/mm	t^0 C	α mg/mm
0	7,709	20	7,399	40	7,076	60	6,732	80	6.371
1	7,693	21	7,383	41	7,059	61	6,714	81	6,352
2	7,677	22	7,367	42	7,042	62	6,696	82	6,334
3	7,661	23	7,351	43	7,026	63	6,679	83	6,315
4	7,646	24	7,335	44	7,009	64	6,661	84	6,297
5	7,631	25	7,320	45	6,992	65	6,643	85	6,278
6	7,616	26	7,304	46	6,975	66	6,625	86	6,260
7	7,600	27	7,288	47	6,958	67	6,606	87	6,241
8	7,585	28	7,272	48	6,941	68	6,588	88	6,223
9	7,570	29	7,257	49	6,923	69	6,570	89	6,204
10	7,555	30	7,241	50	6,906	70	6,552	90	6,186
11	7,539	31	7,224	51	6,888	71	6,534	91	6,168
12	7,523	32	7,208	52	6,871	72	6,516	92	6,149
13	7,508	33	7,192	53	6,854	73	6,498	93	6,130
14	7,492	34	7,176	54	6,837	74	6,480	94	6,111
15	7,477	35	7,159	55	6,819	75	6,462	95	6,092
16	7,462	36	7,143	56	6,801	76	6,444	96	6,073
17	7,446	37	7,126	57	6,783	77	6,426	97	6,053
18	7,430	38	7,109	58	6,766	78	6,408	98	6,033
19	7,414	39	7,092	59	6,749	79	6,389	99	6,013
								100	5,994

C. Vergleich des Ergebnisses der Bügelmethode mit den Ergebnissen anderer statischer Methoden für reines Wasser

Es können hier nur die Reflexionsmethode und die bisher ausgiebigst angewandte Steighöhenmethode zum direkten Vergleich mit der Bügelmethode herangezogen werden, da nur sie mit größerer Feinheit durchgeführt sind.[1]) Alle übrigen sta-

1) Über die Verfeinerung der Eötvösschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen vgl. die vorhergehende Arbeit.

tischen Methoden scheiterten bisher teils an der Messung unscharf begrenzter Längen, teils auch an unzureichenden Formeln zur Berechnung des α-Wertes.[1]) Die Messungen mit der Steighöhenmethode sind jedoch nur dann als einwandfrei zu bezeichnen, wenn die Größe des Randwinkels in Rechnung gesetzt wurde oder wenn dieser genügend nahe 0° war. Diese Frage ist früher Gegenstand einer lebhaften Auseinandersetzung zwischen Quincke und Hrn. Volkmann gewesen.[2]) Quincke fand mit seinem trockenen Reinigungsverfahren, welches er dem nassen vorzog, fast ohne Ausnahme den Randwinkel sehr verschieden von 0°.[3]) Es können daher nur diejenigen von seinen Messungen zum Vergleich herangezogen werden, bei denen er den Randwinkel experimentell bestimmt und in Rechnung gesetzt hat. Hr. Volkmann fand mit einem nassen Reinigungsverfahren bei Messungen mit Kapillaren aus verschiedenen Glassorten nur sehr geringe Schwankungen in den α-Werten und schloß daraus, daß bei ihm der Randwinkel 0° war.[4]) Er hat auch später den Randwinkel nach einer von Quincke angegebenen Methode gemessen und diesen nie größer als 2—3° gefunden. Bei dieser Grenze versagt nach ihm die Methode der Winkelmessung. Würde man annehmen, daß bei Hrn. Volkmann der Randwinkel durchschnittlich 2° betrug, so würde dies seine α-Werte nur um 0,004 mg/mm erhöhen.

Von anderen Messungen nach der Steighöhenmethode erheben nur die von Hrn. Domke[5]) Anspruch auf größere Genauigkeit. Es kann hier aus der guten Konstanz der α-Werte bei Benutzung von Kapillarröhren verschiedener Glassorte auf den Randwinkel 0° geschlossen werden.

In der folgenden Tabelle sind wirkliche Werte der Oberflächenspannung in praktischem und absolutem Maß angegeben.

---

1) Vgl. die Kritik der Methoden der Oberflächenspannungsmessung bei P. Lenard, a. a. O. S. 381 ff.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 61. S. 267. 1897; P. Volkmann, a. a. O. 62. S. 507. 1897.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 52. S. 1. 1894.

4) P. Volkmann, Wied. Ann. 53. S. 633. 1894; a. a. O. 56. S. 457. 1895.

5) Domke, Abhandlungen der Eichungskommission, Heft III. 1902.

Die wirklichen Werte (α_w) unterscheiden sich von den gewöhnlich angegebenen dadurch, daß die Dichte der Luft nach der Formel $\alpha = a^2(s - s')$ mitberücksichtigt ist, wobei a die Kapillaritätskonstante, s das spezifische Gewicht des Wassers und s' das spezifische Gewicht der Luft bedeuten. Der Unterschied beider Werte beträgt bei einem Barometerstand von 760 mm Hg und bei 18° C 0,009 mg/mm.[1]) Zur Umrechnung der Werte von Nr. 1 und 4—7 auf absolutes Maß ist die Erdbeschleunigung von Heidelberg zu 980,99 cm/sec² angenommen.

Tabelle 4

α von Wasser bei 18° C

Nr.	Methode	Beobachter	$\alpha_w \frac{mg}{mm}$	$\alpha_w \frac{Dyn}{cm}$	Genauigkeit
1	Steighöhen	Quincke[2]) 1894	7,436	72,95	etwa ±0,3 v. H.
2	„	Volkmann[3]) 1895	7,424	72,87	„ ±0,1 v. H.
3	„	Domke[4]) 1904	7,428	72,86	„ ±0,1 v. H.
4	Reflexions I	Moser[5]) 1927	7,421	72,80	„ ±0,14 v. H.
5	„ II	„	7,424	72,83	±0,14 v. H.
6	„ III	„	7,431	72,90	±0,09 v. H.
7	Bügel	„	7,431	72,90	etwa ±0,1 v. H.

Die Genauigkeit der Werte der Steighöhenmethode wurde aus den Schwankungen der Werte bei verschiedenen Glassorten beurteilt. Außerdem wurde einer nicht vollkommenen Benetzung mit 0,05 v. H. Fehler Rechnung getragen. Zu dem Wert Nr. 1 von Quincke ist noch folgendes zu bemerken. Quincke verwandte des öfteren frisch ausgezogene Kapillaren zur Messung und beobachtete hierbei „mehrfach eine Zunahme der Steighöhe und eine Abnahme des Randwinkels mit der

1) Bei den Werten von Quincke und Domke war die Dichte der Luft nicht berücksichtigt.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. S. 14. 1894, Mittelwert aus Tab. II.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. 56. S. 483. 1895 (7,432 mg/mm bei 17,5° C).

4) Domke, a. a. O. S. 32ff. Der dortige Mittelwert ist etwas anders berechnet. Bei dem oben angegebenen Wert ist auch noch das Glied $-0{,}1288 \left(\frac{\varrho}{h}\right)^3$ berücksichtigt. (Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, I, 2. S. 1159).

5) Vgl. auch die vorhergehende Arbeit.

Zeit".[1]) Dies läßt, wie auch Hr. Volkmann bemerkt[2]), den Schluß zu, daß das Glas bei frisch ausgezogenen Kapillaren eine leichter lösliche Oberfläche hat als bei alten nach dem nassen Verfahren gereinigten Röhren. Es müßte sich die Oberflächenspannung erhöhen, sofern nur die Oberfläche der Kuppe gelöste Substanz enthält.[3]) Auch könnte sich dabei die Benetzung verbessern. In diesem Sinne könnten die wesentlich größeren Werte von Quincke[4]) bei Benutzung von nur frisch ausgezogenen Kapillaren erklärt werden. Die Werte von Nr. 1 dürften hiervon nicht so sehr betroffen sein, da die oben beschriebene Erscheinung der Zunahme der Steighöhe mit der Zeit nur bei vier der zum Mittel vereinigten 16 Beobachtungen bemerkt wurde.

Infolge der guten Übereinstimmung der α-Werte der Steighöhenmethode mit denen der Reflexions- und Bügelmethode kann die Frage nach dem Randwinkel jetzt mit aller Sicherheit dahin entschieden werden, daß dieser bei Quinckes trockenem Verfahren im allgemeinen von Null verschieden war und bei dem Wert von Nr. 1 genügend berücksichtigt wurde und daß er bei den übrigen Beobachtern, die das nasse Reinigungsverfahren benutzten, nahezu 0° war.

Die Mittelwertbildung mit Gewichten, die den reziproken mittleren Genauigkeiten entsprechen, ergibt für Tab. 4

$$\alpha_w = 7{,}427 \text{ mg/mm} \quad \text{oder} \quad 72{,}87 \text{ Dyn/cm bei } 18^\circ \text{ C}$$

auf etwa $\pm$ 0,04 v. H. genau. Dieser Wert ist durch übereinstimmende Befunde dreier aufs feinste durchgebildeter statischer Methoden gesichert und stellt somit die beste Kenntnis von der Spannung einer mit feuchter Luft in Berührung befindlichen Wasseroberfläche dar. Die zahlreichen anderen Methoden der Oberflächenspannungsmessung, deren Ergebnisse in verschiedenen Tabellen der Literatur zusammengestellt sind, widersprechen unserem Ergebnis nicht, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen aller dieser Methoden liegen.[5])

1) G. Quincke, a. a. O. S. 18.
2) P. Volkmann, Wied. Ann. 66. S. 206. 1898.
3) Vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle, II. S. 8.
4) G. Quincke, a. a. O. (Ann.) S. 15. Tab. III.
5) Vgl. hierzu P. Lenard, a. a. O. S. 381 ff.

Aus der parabolischen Formel (4) für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur, wie sie aus den Messungen mit der Bügelmethode erhalten wurde, ergibt sich der Temperaturkoeffizient von α bei Zimmertemperatur zu

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{18^\circ\,C} = -\,0{,}0158 \text{ mg/mm} \cdot {}^\circ\,C.$$

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten von α sind weit mehr Methoden geeignet als zur Bestimmung des Absolutwertes. Hr. Domke hat die Temperaturkoeffizienten anderer Beobachter in größerer Anzahl zusammengestellt.[1]) Er fand als Mittelwert $\frac{d\alpha}{dt} = -\,0{,}151$ Dyn/cm $\cdot {}^\circ C = -\,0{,}0154$ mg/mm $\cdot {}^\circ C$, doch ist es nicht ganz sicher, für welche Temperatur dieser Wert gilt, da die meisten Beobachter α als lineare Funktion von t angeben. Würde man annehmen, daß er für 10° C Gültigkeit hat, da er aus solchen Koeffizienten gewonnen wurde, die zur Umrechnung von 0 auf 20° C nötig waren, so wäre die Übereinstimmung mit dem aus Formel (4) abgeleiteten Werte $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{10^\circ\,C} = -\,0{,}0155$ mg/mm $\cdot {}^\circ C$ fast vollständig. Aus Formel (4) folgt ferner für $\alpha_t = 0$ $t = 348^\circ$ C, eine Temperatur, die wenig unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers liegt. Auch Ramsay und Shields geben an, daß die für niedere Temperaturen experimentell ermittelte Kurve der Temperaturabhängigkeit von α, falls sie bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse fortgesetzt wird, diese etwas unterhalb der kritischen Temperatur schneidet.[2]) Eine Erklärung hierfür gibt eine von van der Waals auf thermodynamischem Wege gefundene Formel.[3]) Hiernach wird die Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Temperatur durch eine Kurve dargestellt, die die t-Achse im kritischen Punkte berührt. Ein solcher Kurvenverlauf wurde von Verschaffelt bei CO_2 und N_2O und von de Vries an Äther experimentell nachgewiesen.[3]) Ein ähnliches Verhalten in der Nähe der kritischen Temperatur ist bei Wasser nur dann möglich, wenn die Kurve,

1) Domke, a. a. O. S. 40.
2) Vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Phys., I, 2. S. 1178. 2. Aufl.
3) A. Winkelmann, a. a. O. S. 1221 und 1181.

die zwischen 0 und 100° C konkav zur Abszissenachse gekrümmt ist, bei höheren Temperaturen einen Wendepunkt besitzt und es ist somit verständlich, daß eine Fortsetzung des bei niederen Temperaturen experimentell ermittelten parabolischen Kurvenverlaufs [vgl. Gleichung (4)] nicht zur kritischen Temperatur führen kann.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat P. Lenard, auf dessen Anregung ich diese und auch die vorhergehende Arbeit unternahm, bin ich für wertvolle Ratschläge und das stets fördernde Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

Heidelberg, den 26. Februar 1927.

(Eingegangen 1. März 1927.)

6. *Bemerkungen zu meiner Arbeit: Über das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser*; von W. Bauer

In der oben genannten Arbeit[1]) sollte *experimentell* der Widerstand ermittelt werden, den Kugeln bei einer Geschwindigkeit von 150 bis 650 m/sec in Wasser finden. Aus den Messungen ergab sich erstens ein Widerstandsgesetz für die Bewegung der Kugel in Wasser und zweitens ein einmaliger Eindringungswiderstand von konstanter Größe (2,6 % Geschwindigkeitsverlust). Das Gesetz für den laufenden Widerstand der Kugel in Wasser hatte die rein quadratische Form $W = \psi \varrho F v^2$ (ψ = Widerstandsziffer, v = Geschwindigkeit der Kugel, F = größter Kugelquerschnitt, ϱ = Dichte der Flüssigkeit). Die Widerstandsziffer ergab sich als konstant für alle Geschwindigkeiten zwischen 150 und 650 m/sec zu $\psi = 0{,}15$.

Im letzten Abschnitt meiner Arbeit wurde eine Parallele gezogen zwischen den von Hrn. Prandtl für Kugeln in Luft bei kleineren Reynoldsschen Zahlen erhaltenen Widerstandswerten[2]) und meinen Messungen bei größeren Reynoldsschen Zahlen, indem meine ψ-Werte als eine Fortsetzung der Prandtlschen ψ-Kurve angesehen wurden. Dieser Vergleich ist nur stichhaltig, wenn sich bei Extrapolation auf gleiche Reynoldssche Zahlen eine geometrisch ähnliche Strömungsform ausbildet oder der auftretende Unterschied vernachlässigt werden kann.

Hr. Ackeret-Göttingen hat mich nun darauf aufmerksam gemacht[3]), daß dies nicht zulässig ist, „denn die Kugelströmung

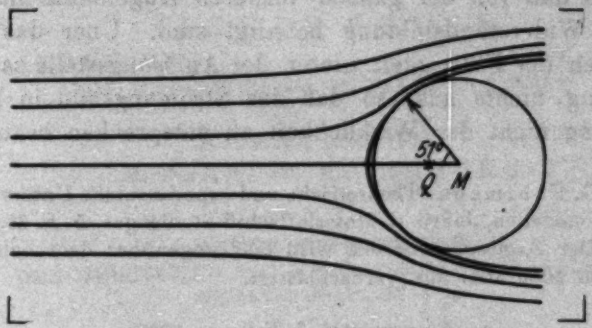
1) Ann. d. Phys. 80. S. 232. 1926.

2) Ludwig Prandtl, Der Luftwiderstand von Kugeln. Göttinger Nachrichten, Math.-Phys. Kl., 1914, S. 177.

3) Hrn. Ackeret möchte ich auch an dieser Stelle für den freundlichen Hinweis bestens danken.

bei größeren Reynoldsschen Zahlen (turbulenter Grenzschicht) bedingt nämlich Unterdrücke, die dem Betrage nach durchaus vergleichbar sind mit den in diesem Falle sehr großen Überdrücken im vorderen Staupunkt. Da nun Zugspannungen im Wasser, zumindest in diesen großen Beträgen, wenig wahrscheinlich sind, folgt, daß die Strömungsformen in beiden Fällen wesentlich voneinander verschieden sind".

Infolge dieser Überbeanspruchung des Wassers auf Zugspannungen muß an Stelle des Wirbelschwanzes, der sich bei den Prandtlschen Versuchen ausbildet, bei meinen Messungen ein Hohlraum treten. Da nun die Ablösung der Strömung von der Kugelfläche bei Hohlraumbildung, wie sich leicht berechnen läßt, stets vor dem Kugeläquator stattfindet, während



Q = Quellpunkt. M = Mittelpunkt der Kugel
Fig. 1

die Wirbelbildung bei den Prandtlschen Versuchen oberhalb der kritischen Reynoldsschen Zahl erst hinter dem Kugeläquator einsetzt, besteht eine wesentliche Unähnlichkeit der Strömungsformen, und ein Vergleich meiner Messungen mit den Prandtlschen Werten ist daher nicht angängig.

Im folgenden soll noch das Resultat einer kleinen Rechnung mitgeteilt werden, die ich im Anschluß an die Ackeretsche Anregung ausgeführt habe, um eine quantitative Vorstellung über das Strömungsbild in Wasser bei meinen hohen Kugelgeschwindigkeiten zu erhalten. Da der vordere Staudruck den Unterdruck auf der Rückseite der Kugel bedeutend überwiegt, so wird die Größe der Widerstandsziffer im wesentlichen durch das Strömungsbild auf der Vorderseite der Kugel

bedingt. Man kann also die Strömungsform in erster Annäherung mit Hilfe der Rankineschen Quellen- und Senkenmethode[1]) nach den Gesetzen der Potentialströmung berechnen, indem man bei Eintreten des Druckes Null an der Kugeloberfläche[2]) ein tangentiales Ablösen der Strömung von der Oberfläche annimmt (Fig. 1). Dann erhält man schon im einfachsten Fall (punktförmige Quelle mit überlagerter Parallelströmung) unter Benutzung des positiven Drucks auf die vordere Kugelhälfte bzw. auf die Spitze des Halbkörpers innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 150 bis 650 m/sec eine konstante Widerstandsziffer $\psi = 0{,}135$, welche dem experimentell gefundenen Wert $\psi = 0{,}15$ merklich nahe kommt. Dabei liegt die Ablösungsstelle der Flüssigkeit 51° vom Staupunkt entfernt, so daß von der ganzen vorderen Kugelhälfte nur 37 % an der Widerstandsbildung beteiligt sind. Über das weitere Verhalten der Flüssigkeit hinter der Ablösungsstelle sagt obige Rechnung nichts aus, so daß das Strömungsbild in letzterer Beziehung nicht der Wirklichkeit zu entsprechen braucht.

---

1) G. Fuhrmann, Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Ballonmodellen, Jahrb. d. Motorluftschiff-Studienges. 5. S. 63. 1911/12.

2) Der Atmosphärendruck wird hier gegenüber dem hohen Staudruck von 2000 atm. abs. vernachlässigt.

(Eingegangen 7. Februar 1927)

1927 № 8

ANNALEN DER PHYSIK
VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen;*

von T. Engset

Ergänzende Betrachtungen über Bahnformen und Strahlungsfrequenzen

In dem vorher mitgeteilten Artikel über die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen[1]) wurde die Exzentrizität der Keplerbahnen ganz unbestimmt gelassen, indem die Bewegung des Elektrons in der Ellipse auf einen Kreis mit der großen Halbachse als Radius abgebildet wurde. Durch Lösung der betreffenden Laplaceschen Differentialgleichung wurden, in Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Abhandlung, die möglichen Energiestufen und dadurch die den stabilen Bahnen zugehörigen großen Halbachsen bestimmt. Ebenso bestimmten sich, durch den zur Lösung der zugrunde liegenden Hamiltonschen Differentialgleichung gemachten Produktenansatz, in gewissen speziellen Fällen, die Frequenzen der Strahlung, nämlich nach Anlangen eines von der Ferne $\left(\frac{1}{m^2}=0\right)$ kommenden Elektrons auf einer n-Bahn.

Wir dürfen nicht bei der stattgefundenen begrenzten Behandlung der Hamiltonschen Differentialgleichung stehen bleiben. Nehmen wir also die Funktion $\psi=\chi(r)\cdot e^{\mathrm{in}\theta}\cdot f(z)$ wieder auf. Mit der Wirkungsfunktion $S=\frac{h}{2\pi}\lg\psi$ haben wir:

$$(23)\qquad S=\frac{h}{2\pi}(\lg\chi+\mathrm{in}\,\theta+\lg f)=S(r)+S(\theta)+S(z).$$

Der früher gegebenen Definition gemäß, ist θ eine Winkelvariable, d. h. θ ist eine zyklische Koordinate und wächst proportional der Zeit. Im Zeitpunkt $t=0$ befinde sich das Elektron im Perihel, und es werde dann $\theta=0$ gesetzt.

1) Ann. d. Phys. 80. S. 823 und 81. S. 572. 1926.

Wir setzen:

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{h}{2\pi} \mathrm{in} = i p_\theta .$$

Nach dem Flächensatze haben wir:

$$N \pi a b m = p_\varphi = \text{Konst.},$$

wo N die Zahl der Umläufe in der Zeiteinheit, a die große Halbachse, b die kleine Halbachse und p_φ das Impulsmoment des Elektrons bezeichnet (φ ist die gewöhnliche Winkelkoordinate des Radiusvektors mit dem Anfang im Perihel). Wir rechnen bis auf weiteres immer nichtrelativistisch.

Aus unserer ersten Mitteilung[1]) entnehmen wir:

$$a = \left(\frac{e^2}{4\pi^2 N^2 m}\right)^{1/3}, \quad N = \frac{4\pi^2 m e^4}{l^3 h^3}, \quad l = \frac{m e^2}{\frac{h}{2\pi}\sqrt{-2mE}} \equiv n,$$

und erhalten dadurch:

$$p_\varphi = \frac{4\pi^2 m e^4}{l^3 h^3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{e^2 l^6 h^6}{4\pi^2 m\, 16\pi^4 m^2 e^8}\right)^{1/2} \cdot b \cdot m = \frac{\pi m e^2}{l h} b ;$$

also $b = \dfrac{p_\varphi l h}{\pi m e^2}$.

Wegen der komplexen Darstellung in (23) wollen wir, um einen Vergleich mit $\partial S/\partial \theta$ zu machen, die kleine Halbachse b imaginär rechnen, d. h. $ib = \dfrac{i p_\varphi l h}{\pi m e^2}$. Wir identifizieren jetzt p_φ mit p_θ, indem wir der Gleichung (23) und der daraus abgeleiteten Gleichung $\dfrac{\partial S}{\partial \theta} = i p_\theta$ diese Identitätsbedingung beilegen, und erhalten dadurch:

$$b = \frac{l n h^2}{2\pi^2 m e^2} . \tag{24}$$

Da nach dem obigen $a = \dfrac{l^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$ ist, so ist die Ellipsenfläche $\pi a b = \dfrac{l^3 n h^4}{8\pi^3 m^2 e^4}$, und das Verhältnis der kleinen zu der großen Halbachse $\dfrac{b}{a} = \dfrac{2n}{l}$. Für die Exzentrizität gilt:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} = \sqrt{1 - \frac{4n^2}{l^2}} .$$

Mit $2n = l$ geht die Ellipse in einen Kreis über. Die Zahl n kann also nach den gemachten Voraussetzungen nicht

1) T. Engset, Ann. d. Phys. 80. S. 823. 1926.

größer als $l/2$ sein. Setzen wir $n = 1$, so kann l nicht kleiner als 2 sein. $l = 2$, d. h. $\frac{2\pi m e^2}{h\sqrt{-2mE}} = 2$, entspricht dem ersten Term der Balmerserie. Setzen wir dagegen $l = 1$, so kann n nicht größer als $\frac{1}{2}$ sein. Dies entspricht dem ersten Term der Lymanserie.

Wenn wir an der Bestimmung der Winkelvariablen festhalten, daß θ nach einem vollen Umlauf des Elektrons gleich 2π sein soll, und demgemäß die Identität: $p_\theta = p_\varphi$ fordern, indem der Hilfskoeffizient $K = \frac{h}{2\pi}$ gesetzt wird, so kann n niemals gleich l sein, sondern nur, wie gesagt, im höchsten gleich $l/2$ gesetzt werden. Dies ging auch aus dem zweiten Abschnitt[1]) der ersten Mitteilung hervor, wo im Ausdruck $e^{in\theta}$ der Exponent n durch $n/2$ ersetzt werden mußte, um die erfahrungsmäßig richtige Schwingungszahl ν_n zu geben, wenn $l = n$ gesetzt wurde. Der Exponent $(n/2)$ wurde also gleich der *Hälfte* von $l/2$ gerechnet.

Mit der *ursprünglichen* Voraussetzung eines *ganzzahligen* Exponenten n, wodurch die Frequenz $\nu_n = nN$ wurde $\left(K = \frac{h}{2\pi}\right)$, und mit Gleichsetzung von n und l, erhielten wir dort:

$$\nu_n = \frac{n\,4\pi^2\mu e^4}{n^3 h^3} = -\frac{2E_n}{h},$$

also

$$-E_n = \tfrac{1}{2} h\nu_n \quad (\mu \text{ anstatt } m = \text{Elektronenmasse}),$$

indem durch diese Gleichsetzung der Impulsmomentensatz nicht berücksichtigt wurde. Die richtige Gleichung wäre:

$$\nu_l = \frac{n\,4\pi^2\mu e^4}{l^3 h^3} = -\frac{2n}{l}\,\frac{E_l}{h} = -\frac{E_l}{h}, \qquad 2n = l$$

für die kreisförmige Elektronenbahn.

Die Zulässigkeit, oder vielleicht eher die Notwendigkeit, solcher „halbzahligen" Werte von n ergibt sich aus dem Umstande, daß, wenn $2n$ eine ganze Zahl ist, der reelle Teil von $e^{in\theta} = \cos(n\theta) + i\sin(n\theta)$ in genau $2n$ Punkten auf dem Einheitskreise verschwindet, so daß, wenn $2n$ eine *ungerade* Zahl ist, $2n = 2k + 1$, $k = 0, 1, 2, \ldots$, das Stück zwischen zwei Nachbarpunkten während des einen Umlaufes einen reellen

1) T. Engset, Ann. d. Phys. 81. S. 572. 1926.

positiven Wert und während des nächsten einen reellen negativen Wert gibt, was ja gewissermaßen einer stehenden Schwingung und einer Ausgleichung der Beanspruchung des Mediums oder des Feldes entspricht und auch die größtmögliche Symmetrie des Schwingungsvorganges darstellt, mit dem Perihel (oder vielleicht bisweilen Aphel) als festem Nullpunkt.

Die Zahlen l und n sind die Ordnungszahlen bzw. der Energiestufen und der Impulsmomente. l ist die Hauptquantenzahl, gewöhnlich n genannt, das obige n die Azimutal- oder Nebenquantenzahl, gewöhnlich mit k bezeichnet, doch so, daß man in dem quantentheoretischen Ansatze

$$\int p_\varphi \, d\varphi = \int p_\theta \, d\theta = k h, \qquad p_\varphi = p_\theta = \frac{k h}{2\pi}$$

die Zahl k nicht immer ganzzahlig, sondern nur als die Hälfte einer ganzen Zahl rechnet, mit der Begrenzung $2k \gtrless n = l$, wo n die Hauptquantenzahl, oder nach der hiesigen Darstellung die Energie-Eigenwertzahl oder radiale Ordnungszahl bezeichnet.

Anstatt l schreiben wir hiernach n, anstatt des früher benutzten n schreiben wir k, in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Bezeichnung.

Wie schon gesagt, haben wir in gewissen besonderen Fällen die Strahlungsfrequenz ν_n in enger Beziehung zur azimutalen Ordnungszahl gefunden, nämlich wenn das Elektron, von der Ferne gekommen, sich auf einem stabilen *Kreise* bewegend, seine überschüssige Energie ausstrahlt. Die Frequenz ist dann durch die einfache Formel

$$\nu_n = k N = \tfrac{1}{2} n N$$

bestimmt. $n = 2k$ ist die Anzahl der „Halbwellen", die während eines vollen Umlaufes des Elektrons ausgesandt werden.

Wir stellen uns die Frage auf: Können wir mehr allgemein die Strahlungsfrequenzen in Beziehung zu den Impulsmomenten, d. h. zu den azimutalen Ordnungszahlen setzen? Wir denken zunächst an eine formale Beziehung und werden sodann untersuchen, ob der Beziehung eine physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann in Verbindung mit den Gleichungen (7), (8) und (9) des obengenannten zweiten Abschnittes.

Wir setzen $\nu_n = c_n k_n N_n$, wo c_n eine ganze oder möglicherweise durch 2 geteilte, ungerade ganze Zahl, k_n eine mögliche Azimutalzahl und N_n die Umlaufzahl in der Zeiteinheit in der *elliptischen* (oder im speziellen Falle kreisförmigen) n-Bahn angibt. Entsprechend schreiben wir $\nu_m = c_m k_m N_m$ für die m-Bahn.

Wir betrachten die fundamentale *Kombinationsschwingung* der Frequenz $\nu_{\overline{n\,m}} = \nu_n - \nu_m$ in Analogie mit der akustischen Theorie von Helmholtz und identifizieren die Frequenz $\nu_{\overline{n\,m}}$ mit der aus Gleichung (9) hervorgehenden Frequenz $\nu_{m\,n}$. Mit $N_n = \frac{4\pi^2 \mu e^4}{n^3 h^3}$, $N_m = \frac{4\pi^2 \mu e^4}{m^3 h^3}$ erhalten wir dadurch:

$$(25) \qquad \begin{cases} \nu_{n\,m}{}^{1}) = \dfrac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3}\left(\dfrac{1}{n^3} - \dfrac{1}{m^3}\right) = \nu_{\overline{n\,m}} \\ \qquad = \dfrac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3}\left(\dfrac{2 c_n k_n}{n^3} - \dfrac{2 c_m k_m}{m^3}\right). \end{cases}$$

Die den *Kreisbahnen* n und m entsprechenden Azimutalzahlen $k_n = \frac{n}{2}$, $k_m = \frac{m}{2}$ geben uns $c_n = c_m = 1$. Die Kombinationsfrequenz $\nu_{\overline{n\,m}}$ kann also dadurch entstanden gedacht werden, daß zwei verschiedene Elektronen sich von ferne (m^3 ungeheuer oder unendlich groß) zwei verschiedenen Kernen genähert haben, und ihre Energien bzw. in einem n-Kreise und einem m-Kreise gleichzeitig ausgestrahlt haben. Möglicherweise könnte ein von ferne auf dem n-Kreise angelangtes Elektron durch seine ν_n-Strahlung ein anderes, in einem m-Kreise befindliches, Elektron zur Absorption einer Energiemenge $h\nu_m$ beeinflussen mit dem sich nach außen ergebenden Resultat der Strahlung $\nu_{\overline{n\,m}} = \nu_n - \nu_m = \nu_{n\,m}$. Oder aber man könnte sich denken, daß ein und dasselbe Elektron von dem m-Kreise nach dem n-Kreise überginge und in oder nach dem

---

1) Wir schreiben in der folgenden Kombinationsdarstellung $\nu_{n\,m}$ anstatt $\nu_{m\,n}$.

Wir benutzen diese Gelegenheit, ein paar Druckfehler zu berichtigen, die dem Verfasser während der Korrektur entgangen sind. Ann. d. Phys. 80. S. 825. 1926, Zeile 2 von oben: lies $-\frac{n(n+1)}{r^2}$.

82. S. 148. 1927, Zeile 8 von unten: lies $\mu_0 = \frac{e^2}{2\varrho c^2}$.

Übergang („Sprung") nur fähig sein würde, eine Strahlung abzugeben, die einer Kombination $\nu_n - \nu_m$ entspräche, deren zweiter Term von der Azimutalzahl $k_m = \frac{m}{2}$ und deren erster Term von der Azimutalzahl $k_n = \frac{n}{2}$ abhinge. Diese Alternative widerspricht aber im allgemeinen dem Bohrschen Auswahlprinzipe, wonach $2k_m - 2k_n = \pm 1$ sein muß, indem unsere k_i gleich der Hälfte der entsprechenden Bohrschen k sind. Um diesem Prinzipe zu genügen, setzen wir in (25), wenn die n-Bahn ein Kreis sei:

$$\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{2c_m\left(\frac{n}{2} \pm \frac{1}{2}\right)}{m^2}\right),$$

wodurch entstehen möge:

$$2c_m\left(\frac{n}{2} \pm \frac{1}{2}\right) = m; \qquad c_m = \frac{m}{n \pm 1}.$$

Setzen wir zunächst $n = 1$, $2 \gtreqless m < \infty$. Mit dem untern Zeichen wird dann $k_m = 0$ und $c_m = \infty$. Das Minuszeichen ist also in diesem Falle unbrauchbar. Dagegen gibt das obere Zeichen: $k_m = 1$, $c_m = \frac{m}{2}$. Dies ist jedoch im Endergebnis gewissermaßen gleichbedeutend mit dem Falle, daß auch die äußere Bahn ein Kreis sei, indem c_m und k_m zahlenmäßig nur vertauscht worden sind. Physikalisch oder gebührend gedeutet haben wir hier aber eine Ellipse mit der Exzentrizität $\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{4}{m^2}}$. Die Funktion $e^{ik_m\theta}$ hat nur *eine* Periode des reellen Teils auf der vollen Ellipse; aber in der Kombinationsschwingung tritt die $(m/2)$-te Oberschwingung der „klassisch" gerechneten Grundschwingung im letzten Terme auf.

Setzen wir demnächst $n = 2$. Mit dem untern Zeichen wird dann $k_m = \frac{1}{2}$, $c_m = m$. Dies gibt nur eine *halbe* Periode des reellen Teils von $e^{ik_m\theta}$ auf der Ellipse. Auch hier kommt die $(m/2)$-te klassisch gerechnete Oberschwingung zur Geltung im betreffenden Terme. Die Exzentrizität wird hier $\sqrt{1 - \frac{1}{m^2}}$. Rechnen wir mit dem $+$-Zeichen, so wird $k_m = \frac{3}{2}$ und $c_m = \frac{m}{3}$, aber die Voraussetzungen führen zu derselben Oberschwingung $(m/2)$-ter Ordnung. So können wir fortfahren. Immer können

wir, unter Aufrechthaltung des Bohrschen Auswahlprinzips die Zahl c_m so bestimmen, daß auf den vollen Umlauf des Elektrons in der m-Ellipse genau m halbe Perioden möglicher Oberschwingungen des betreffenden Terms entfallen. Ähnliche Betrachtungen können auch auf eine n-Ellipse in Kombination mit einem m-Kreise angewandt werden, wodurch wir genau n halbe Perioden möglicher Oberschwingungen als Darstellung des ersten Terms der Kombination erhalten.

Auch wenn die beiden betreffenden Bahnen Ellipsen sein mögen, können wir c_n und c_m in Einklang mit dem Auswahlprinzipe so bestimmen, daß ν_n und ν_m in der Kombinationsdarstellung bzw. die Frequenz der $\left(\frac{n}{2}r\right)$-ten und der $\left(\frac{m}{2}s\right)$-ten Oberschwingung der klassisch gerechneten Grundschwingung („Umlaufsfrequenz") bzw. der n-Bahn und der m-Bahn angeben. Gemäß (25) haben wir nämlich:

$$c_n(2k_n m^3) - c_m(2k_m n^3) = n m^3 - m n^3,$$
$$c_n\left(2(k_m \mp \tfrac{1}{2})m^3\right) - c_m(2k_m n^3) = (n m^3 - m n^3).$$

Sind also m, n und k_m vorgeschrieben, so finden sich die zugehörigen Doppelpaare c_n und c_m durch Lösung Diophantischer Gleichungen. Mittels $k_m \cdot c_m = \frac{m}{2}s$ oder $k_n \cdot c_n = \frac{n}{2}r$ findet man die Zahlen s und r.

Immer folgen nacheinander auf der vollen Ellipse bzw. ms oder nr halbe Wellen, d. h. es findet sich da während eines Umlaufes eine *ganze* Zahl solcher halben Wellen.

Es kann also nach den gemachten Ansätzen eine formale Äquivalenz bestehen zwischen den klassisch gerechneten Oberschwingungen der Ordnungszahlen $\frac{n}{2}r$ und $\frac{m}{2}s$ einerseits, und den in der Kombinationsdarstellung auftretenden Einzelfrequenzen ν_n und ν_m andererseits.

Obgleich wir hoffen, durch die Differentialgleichung (7) des zweiten Abschnitts unserer ersten Mitteilung eine physikalische Begründung oder Erklärung des Strahlungsvorganges gegeben zu haben, indem die Integration derselben Resultate geliefert hat, die in Übereinstimmung mit bekannten Tatsachen stehen, so wird die wunderbare Regelmäßigkeit dieses Vorganges, soweit Verfasser sehen kann, auch durch die azimutalen Ord-

nungszahlen bedingt oder verschärft — man könnte sagen stabilisiert — und diese Ordnungszahlen finden, *unabhängig* von der *Relativitätstheorie* und ohne an die *ganzzahligen Quantenforderungen* geknüpft zu sein, ihre Begründung in der Lösung der Hamiltonschen Differentialgleichung und in dem Flächen- oder Impulsmomentsatze. Die Relativitätstheorie aber in Verbindung mit der Störungstheorie hat doch schon in großem Umfange die *Feinstruktur* der Spektren geklärt und wird sicherlich noch manches zur Vervollständigung der Strahlungstheorie beitragen.

Eine nähere Betrachtung der Kombinationsfrequenz $\nu_{\substack{n\\m}} = \nu_n - \nu_m$, im Anschluß an die von Waetzmann ergänzte Helmholtzsche Theorie der Kombinationstöne[1]), dürfte zur Beleuchtung der hier behandelten Fragen ein gewisses Interesse bieten. Wie in einem folgenden Abschnitt dieser Mitteilung gezeigt wird, können die Formeln dieser Theorie auf unsere Differentialgleichung (7) nach gehöriger Erweiterung angewandt werden.

Oslo, den 27. Januar 1927.

---

1) E. Waetzmann, Zur Theorie der Kombinationstöne, Ann. d. Phys. 24. S. 68. 1907.

(Eingegangen 15. Februar 1927)

2. *Intensitätsmessungen an Interferenzerscheinungen (nebst Untersuchungen stehender Lichtwellen);* von *Ernst Schult*

(Berliner Dissertation)

(Hierzu Tafel XIV)

Die Interferenzfähigkeit des Lichtes wird in der klassischen Physik als untrüglicher Beweis für die Richtigkeit der Undulationstheorie angesehen. Die moderne Physik kam aber zu der Erkenntnis, daß mit der Feststellung des Wellencharakters die Natur des Lichtes noch nicht erschöpfend geklärt ist. Die Hypothese der Energiequantelung, die in vieler Beziehung Fruchtbares geleistet hat, muß, wenn sie richtig ist, auch mit dem Interferenzphänomen vereinbar sein. Augenblicklich mangelt es aber noch an einer befriedigenden Synthese zwischen Wellen- und Lichtquantentheorie.

Es lag daher der Gedanke nahe, die Interferenzerscheinungen des Lichtes auf ihre Vollständigkeit und strenge Gesetzmäßigkeit hin einmal genauer zu untersuchen, um festzustellen, ob das, was sich der Theorie nach aus dem Wellencharakter des Lichtes ergeben müßte, auch experimentell in allen Punkten seine Bestätigung findet. Im besonderen mußte es von Interesse sein, zu prüfen, bis zu welchem Grade die Minima der Lichtinterferenzen zur Ausbildung gelangen.

Die Herren Prof. Nernst und von Laue schlugen mir deshalb vor, Intensitätsmessungen an Interferenzerscheinungen vorzunehmen.

Von allen Interferenzen schienen die Newtonschen Streifen gleicher Dicke für eine Intensitätsmessung am geeignetsten zu sein. Ihre Entstehung ist verhältnismäßig übersichtlich. Darum wurden zunächst die Interferenzen untersucht, wie sie bei folgender Versuchsanordnung auftreten. Auf eine schwarze, spiegelnde Glasplatte wurde ein Glaskeil kräftig aufgepreßt. An der Keilkante war die Berührung vollständig. Es entstand hier der schwarze Fleck, wie er sonst im Zentrum der Newton-

schen Ringe beobachtet wird. Diese Anordnung wurde mit weißem Lichte beleuchtet. Als Beleuchtungsquelle diente eine 100-Watt-Glühlampe. Der erste Interferenzstreifen erschien

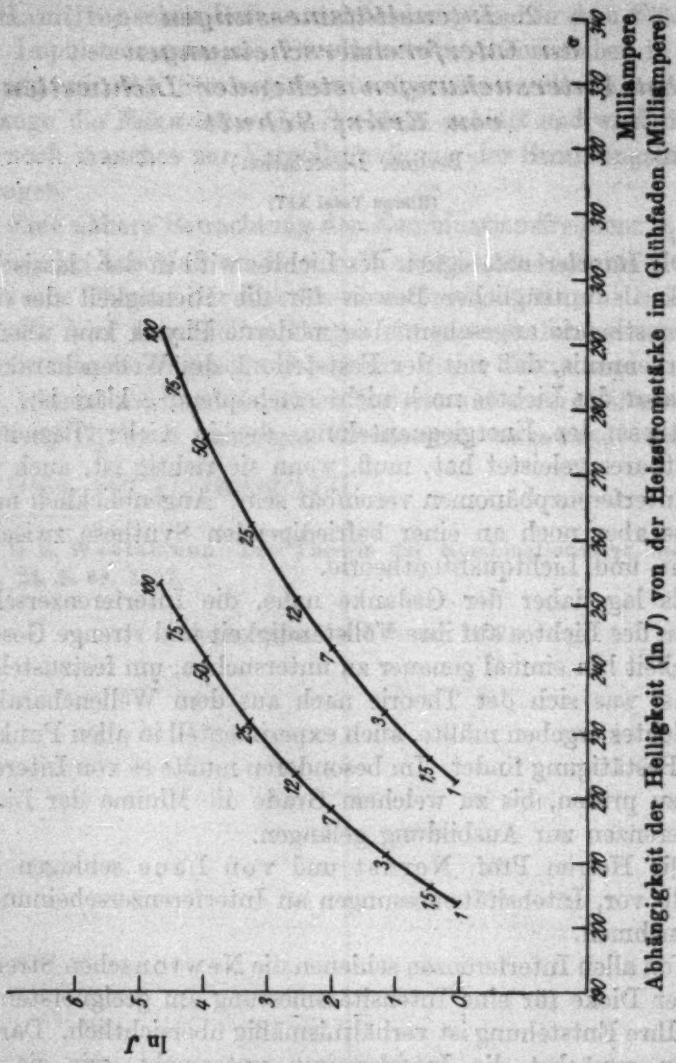


Fig. 1

intensiv schwarz mit schwach farbigen Rändern. Die Streifenbreite betrug je nach Pressung 1—2 mm. Bei der Intensitätsmessung geschah die Beobachtung durch monochromatische Filter. Die Messung wurde mit einem Holborn-Kurlbaum-

schen Mikropyrometer, wie es von der Firma Siemens bezogen werden kann, vorgenommen. Dieses Instrument, das in der Praxis zur Bestimmung von Temperaturen über 600° benutzt wird, arbeitet bekanntlich nach dem Prinzip, die Temperatur eines glühenden Körpers dadurch zu ermitteln, daß man einen homogenen Teil der Strahlung unter Benutzung eines bestimmten Vergleichslichtes photometriert.[1]) Hier in diesem Falle sollte nun das Mikropyrometer auf Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. W. Nernst dazu verwendet werden, meines Wissens wohl zum ersten Male, das Verhältnis zweier gegebener Helligkeiten zu bestimmen. Im sichtbaren Gebiet der Strahlung ist nämlich für eine festgelegte Wellenlänge das Energieverhältnis identisch mit dem Helligkeitsverhältnis. Die von der Firma Siemens gelieferte Eichkurve gibt die Abhängigkeit der Temperatur von der Heizstromstärke des Glühfadens an. Mit Hilfe der Wien-Planckschen Strahlungsformel wurden nun aus den Temperaturen die Helligkeitsverhältnisse errechnet (vgl. Fig. 1 und Tabelle dazu).

Tabelle zur Fig. 1

1	2	3	4	5	6
	Mit Rotglas $\lambda = 0{,}650\ \mu$		Mit Grünglas $\lambda = 0{,}550\ \mu$		
J %	MA	$T_{abs.}$	MA	$T_{abs.}$	l nat E
100	253,5	1306	292,5	1452	4,605
75	248,2	1283	285,4	1428	4,317
50	241,6	1253	276,25	1396	3,912
25	232,0	1205	262,6	1344	3,219
7	218,2	1126	243,6	1268	1,946
3	211,3	1081	233,4	1214	1,128
0,96	203,6	1023	222,4	1152	− 0,030

Die Berechnungsformel lautet:

$$\frac{c}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = l \text{ nat } \frac{E_2}{E_1} .$$

$$c = 1{,}43, \quad \lambda \text{ grün} = 0{,}000055 \text{ cm}, \quad \frac{c}{\lambda} = 26000.$$

Beispiel (Intensitäten 100 und 50):

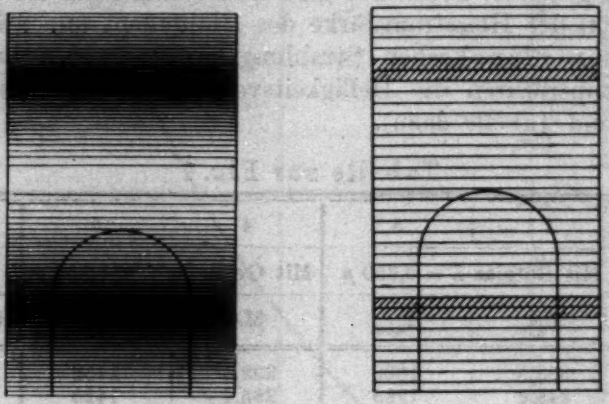
$$26000 \cdot \left(\frac{1}{1396} - \frac{1}{1452}\right) = 0{,}694 = l \text{ nat } 2.$$

1) Näheres darüber z. B. im Lehrbuch der praktischen Physik von Fr. Kohlrausch. Verlag Teubner.

Um festzustellen, in welchem Maße die berechneten mit tatsächlich beobachteten Helligkeitswerten übereinstimmen, wurde noch eine Eichung des Mikropyrometers nach dem Entfernungsgesetze

$$J_1 : J_2 = \frac{1}{r_1} : \frac{1}{r_2}$$

vorgenommen. Die Eichung wurde folgendermaßen gehandhabt. Das Licht einer 100-Watt-Projektionsglühlampe fiel durch eine Kreisöffnung von 1 cm Durchmesser auf einen weißen, nicht glänzenden Papierschirm. Die Helligkeit des Schirmes wurde pyrometriert. Die Projektionsglühlampe befand sich auf einer optischen Bank. Als geringster Abstand zwischen Lichtquelle und Schirm wurde die Entfernung 1 dm genommen. Der Ab-



a b

Fig. 2

stand der Lichtquelle vom Schirm wurde nun immer so vergrößert, daß jedesmal eine Schwächung der jeweiligen Intensität um 10 Proz. eintrat. Bei dieser Eichung wurde auch dem Umstande Rechnung getragen, daß das Entfernungsgesetz nur für punktförmige Lichtquellen streng gilt.

Eine Helligkeitsabnahme um 10 Proz. konnte in jedem Falle gerade deutlich festgestellt werden. Diese Tatsache steht in gutem Einklang mit dem psycho-physischen Gesetz von Weber.[1])

1) Vgl. W. Wundt, Grundriß der Psychologie S. 316. 12. Auflage 1914. Leipzig, Kröner.

In der Tabelle zur Fig. 1 ist die Helligkeit, die der Glühfaden, betrachtet durch das zweite, dickere Rotglas, bei 253,5 Milliamp. liefert, willkürlich mit 100 Proz. bezeichnet. Die anderen Werte schließen sich dementsprechend an. Für die Spalten 4 und 5 gilt dasselbe in bezug auf ein Grünglas, das mir Hr. Prof. Hoffmann von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt freundlicherweise zur Verfügung stellte.

Die Optik des Pyrometers liefert eine 20fache Vergrößerung, so daß für gewöhnlich die Minima, mit dem Instrument beobachtet, einen scheinbaren Abstand von ungefähr 20—30 mm aufwiesen. Wenn nun die Helligkeit einer bestimmten Stelle pyrometriert werden sollte, stellte man den Glühfaden so ein, wie es Fig. 2a zeigt. Auf diese Weise ließ sich z. B. der Glühfaden direkt in das Maximum oder in das Minimum bringen. Um nun auch die dazwischen liegenden Stellen unter genauer Angabe der Lage ausmessen zu können, wurde in der Nähe der Glühfadenebene noch eine Strichteilung auf Glas von 0,2 mm Strichabstand angebracht. Es konnte nunmehr der Glühfaden bequem so eingestellt werden, daß er vom Minimum z. B. 12, 10, 8 usw. Teilstriche Abstand besaß (Fig. 2b).

Als Ergebnis der Messungen konnte folgendes festgestellt werden:

Der Intensitätsabfall zeigte eine gute Angleichung an die Sinuskurve (Fig. 3). Die Lichtmenge im Minimum konnte unter möglichster Ausschaltung aller Fehlerquellen bis auf 1 Proz. heruntergedrückt werden.

Tabelle zu Fig. 3

Mit Rotfilter				Mit Grünfilter			
berechnet		gemessen		berechnet		gemessen	
J%	MA	MA	J%	J%	MA	MA	J%
100	253,5	253,5	100	100	292,5	292,5	100
75	248,2	249	78	75	285,4	285,6	75,2
50	241,6	242,5	53	50	276,2	276,5	50,3
25	232,0	233,8	28	25	262,6	263,2	25,4
7	218,2	220,8	8,9	7	243,6	245	7,7
3	211,3	214,4	4,5	3	233,4	235,8	3,8
0	—	204,6	1,2	0	—	222,9	1

Daß die Werte, gemessen mit dem Rotfilter, eine stärkere Abweichung von der Sinuskurve zeigen, erklärt sich wohl in

erster Linie aus der Tatsache, daß der Milliamperemeßbereich für das Rotfilter (vgl. Tab. 1) zwischen 203,6 und 253,5 Milliamp. liegt, während der Meßbereich des Grünfilters zwischen 222,4 und 292,5 Milliamp. sich erstreckt. Das Messen mit dem Grünfilter war aus diesem Grunde sicherer zu handhaben, weil bei seiner Benutzung derselben prozentualen Helligkeitszunahme eine größere Zunahme der Milliamperezahl entsprach. Die Ver-

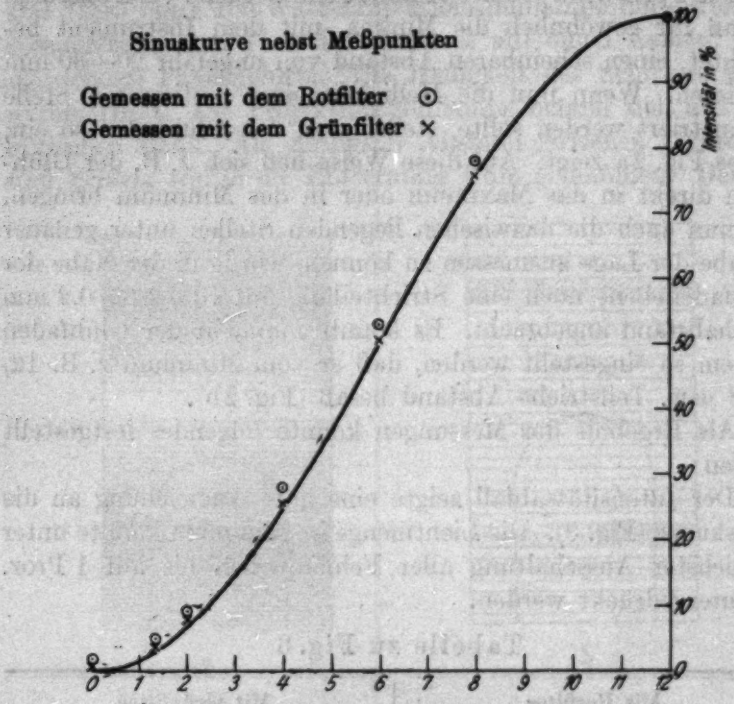


Fig. 3

wendung der Strichteilung (Fig. 2b) schließt auch die Möglichkeit zu Fehlern in der Lagenbestimmung der gemessenen Helligkeitswerte in sich. Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten bewegt sich aber immer noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Die Messungsergebnisse sind selbstverständlich gemittelte Werte. Jede Milliampereablesung ist der Mittelwert zweier Messungen. Bei der ersten Messung verdunkelt man den helleren Faden, bei der zweiten Messung erhellt man den dunkleren Faden, bis Gleichheit mit der zu

messenden Helligkeit erzielt ist. Außerdem ist jede Einstellung mit einem subjektiven Fehler behaftet. Nach Angaben der Firma Siemens ist mit einem durchschnittlichen Milliampereeinstellungsfehler von 0,2 Proz. zu rechnen, das ist gleichbedeutend mit einem Temperaturfehler (C°) von 0,33 Proz. oder mit einem Helligkeitsfehler von etwa 4 Proz. des jeweils gemessenen Wertes. Es ist auch zu bedenken, daß mit der Messung so geringer Intensitäten, wie sie in den Minimis auftreten, bis an die äußerste Grenze der Leistungsfähigkeit des Mikropyrometers herangegangen worden ist.

Um die Messungsergebnisse nun richtig bewerten zu können, war es nötig, festzustellen, welche Ergebnisse man nach der Undulationstheorie überhaupt in diesem Falle zu erwarten hatte. Bei den Newtonschen Streifen gleicher Dicke ist zunächst zu berücksichtigen, daß die beiden interferierenden Strahlen nicht von gleicher Intensität sind. Wenn man die Intensität des in den Glaskeil eingedrungenen Lichtes als 100 Proz. bezeichnet, so ist das an der Trennungsfläche Glas–Luft reflektierte Licht ungefähr 4 Proz. Das an der Trennungsfläche Luft–Spiegelplatte reflektierte Licht beträgt wiederum 4 Proz. von 96 = 3,84 Proz. Davon wird an der ersten Trennungsfläche nochmals 4 Proz. abgespalten, so daß noch 96 Proz. von 3,84 = 3,6864 Proz. übrig bleiben. Zur Interferenz gelangen also Intensitäten, die sich verhalten wie 4 : 3,6864. Die Amplituden dieser Intensitäten stehen zueinander im Verhältnis der Wurzeln wie 2 : 1,92. Aus der Wellentheorie ergeben sich bekanntlich folgende Formeln. Für zwei interferierende Lichtstrahlen mit den Amplituden a und b ist die resultierende Amplitude:

$$A = a^2 + b^2 + 2ab \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$ (x ist der Gangunterschied).

Die Lichtintensität I ist dem Quadrat der Amplitude proportional:

$$I = a^2 + b^2 + 2ab \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}.$$

Ist $a = b$, dann ist:

$$I = 2a^2 \left(1 + \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}\right) = 2a^2 \sin \pi \frac{4x + \lambda}{\lambda} + 2a^2.$$

Für das Intervall $x = 0$ bis $x = \frac{\lambda}{2}$ bewegt sich I zwischen $4a^2$ und 0. Der Verlauf von I ist sinusförmig. In diesem aus-

gezeichneten Falle $a = b$ müßte das Minimum absolut lichtlos sein. Sind die Amplituden nicht gleich, so ergibt sich für:

$$I_{max} = (a + b)^2 \quad \text{und} \quad I_{min} = (a - b)^2.$$

Wenn $a = 2$ und $b = 1{,}92$, wie im obigen Falle, dann ist:

$$I_{max} = 15{,}37 \quad \text{und} \quad I_{min} = 0{,}007.$$

Das Minimum hat demnach noch eine Intensität, die rund 0,05 Proz. von der Intensität des Maximums ausmacht. Eine Aufhellung des Minimums wird auch noch durch andere Umstände bewirkt. Die spiegelnde schwarze Glasplatte lieferte schon eine geringe Menge zerstreuten Lichtes. Die Unregelmäßigkeiten in der Struktur der Glasmasse, Staubteilchen und Unebenheiten der spiegelnden Fläche verursachen diesen störenden Effekt. Da die geringe Intensität dieses Effektes mit dem Mikropyrometer leider nicht gemessen werden konnte, ist eine zahlenmäßige Größenangabe nicht möglich. Jedenfalls ist aber diese Intensität sehr niedrig zu schätzen, vielleicht von der Ordnung 1 Promille der Intensität des Maximums. Eine weitere Fehlerquelle bildet die mangelhafte Monochromasie der Lichtfilter. Der Wellenlängenbereich des Rotfilters liegt zwischen 0,694 μ und 0,602 μ mit dem Schwerpunkt 0,650 μ, der des Grünfilters zwischen 0,656 μ und 0,446 μ mit dem Schwerpunkt 0,550 μ. (Nach Angaben der Firma Siemens und nach Prof. Henning[1].)

Auch ist zu berücksichtigen, daß der Glühfaden des Pyrometers im Vergleich zum linienhaften Maximum immerhin noch eine ansehnliche Breite besitzt, so daß das eigentliche Minimum gar nicht gemessen werden kann. Der Faden überdeckt bei der Einstellung noch dem Minimum benachbarte Gebiete. Als wichtigstes kam aber folgendes in Betracht: Das Minimum tritt dort auf, wo der Gangunterschied $x = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$ beträgt. ($n = 1, 2, 3, 4$ usw.) $x = 2d \cos\varepsilon + \frac{\lambda}{2}$. d ist die Dicke der Luftlamelle. Ihr Brechungsindex ist gleich 1. $\lambda/2$ ist der Phasensprung am dichteren Mittel. ε ist der Winkel, unter dem der Strahl die Luftlamelle trifft, der an der Stelle d den Gangunterschied x erzeugt. Von der Tatsache, daß die Interferenz

1) F. Henning, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1905. S. 313; vgl. auch Fr. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Auflage 1914. S. 168.

ihren Ort nicht in der Luftlamelle selbst hat, soll hier ganz abgesehen werden. Wenn ε nahe 0 ist, liegt der Ort der Interferenz der Luftlamelle sehr nahe.[1])

Die Stelle der Luftlamelle, an der das Minimum auftritt, wird nun nicht allein von dem Strahl getroffen, der unter dem Winkel ε auffällt, sondern da ein ganzer Strahlenkegel von der Beleuchtungsquelle aus zu dem Orte des Minimums hingeht, treffen den Ort des Minimums auch Strahlen unter Winkeln, die in positivem und negativem Sinne von ε abweichen. Da mit ε auch der Gangunterschied sich ändert, muß hierdurch eine wesentliche Aufhellung des Minimums hervorgerufen werden. Um diesen Fehler möglichst gering zu machen, blendete ich die Beleuchtungsquelle ab, damit die Abweichung von ε nur kleine Werte annehmen sollte. Das Loch der Blende hatte einen Durchmesser von 5 mm, und die Blende befand sich 10 cm entfernt vom Glaskeil unmittelbar an dem Mattglase der Glühlampe. Noch kleiner konnte die Lochblende nicht gemacht werden, sonst wäre die Gesamtintensität zu gering geworden. Zum Vergleich wurden auch Messungen mit nicht abgeblendeter Lampe vorgenommen. Die Strahlen, die von der oberen Seite des Glaskeiles reflektiert wurden, fanden nicht Eingang in das Pyrometer. Der Sinuscharakter der Interferenz wird außerdem noch gestört durch die mehrfachen Reflexionen innerhalb der Luftlamelle. Je größer ε, desto größer die Abweichung von der Sinusförmigkeit.[2]) Die Beleuchtung mußte also so erfolgen, daß ε möglichst klein blieb. Alles in allem, ein absolutes Minimum war auch theoretisch von vornherein nicht zu erwarten.

Bei den Messungen, die zum Vergleich mit nicht abgeblendeter Lampe vorgenommen wurden, zeigten die Minima im Rotfilter 2,6—2 Proz., im Grünfilter 2—1,6 Proz. von der Intensität der Maxima. Bei abgeblendeter Beleuchtungsquelle sank, wie schon erwähnt, der Prozentsatz auf 1,2 bzw. 1 Proz. herab.

Meines Erachtens läßt sich der im Minimum noch vorhandene geringe Prozentsatz sehr gut auf die oben angegebenen Fehlerquellen zurückführen. Es liegt demnach kein zwingender Grund vor, die strenge Gültigkeit der Wellentheorie, soweit sie

1) K. Feussner, Handbuch der Physik von A. Winkelmann. Band Optik. 1894. S. 569.

2) Näheres Müller-Pouillet, Band Optik von Otto Lummer.

als Grundlage zur Erklärung der Interferenzerscheinungen benutzt wird, in Zweifel zu ziehen. Ein absolutes Minimum zu gewinnen, ist schon nicht möglich aus Gründen, die sich aus der Wellentheorie des Lichtes ohne weiteres ergeben.

Es wurde mir der Vorschlag gemacht, insbesondere auch die Intensitätsverhältnisse bei den stehenden Lichtwellen einer Untersuchung zu unterziehen. Bisher sind drei Methoden bekannt, stehende Lichtwellen der Beobachtung zugänglich zu machen:

die Wienersche photographische Methode[1]),

die Darstellung der stehenden Lichtwellen an fluoreszierender Schicht nach Drude und Nernst[2]) und

die Benutzung einer lichtzerstreuenden Schicht nach Selényischer Art.[3])

Neuerdings hat Leistner[4]) die stehenden Lichtwellen auch frei im Raume in größerer Entfernung von der spiegelnden Fläche dargestellt.

Leistner behauptet (a. a. O. S. 836), daß die Minima bei engem Spalt und kleiner Blende „vollkommen dunkel waren". Wiener selbst schreibt in seiner Arbeit (a. a. O. S. 214) wörtlich: „Beim Entwickeln entstanden jetzt Streifen von ausgezeichneter Schärfe. Dieselben erschienen, wenn man die Platte im durchfallenden Lichte betrachtete, als dunkle Striche, die sich scharf gegen die hellen Streifen abhoben. Die letzteren waren nicht merklich weniger durchsichtig geblieben als die vom Lichte nicht getroffenen Stellen der Platte."

Es lag der Gedanke nahe, die Methode der Kornzählung, wie sie von Noddack, Streuber und Scheffers[5]) ausgearbeitet worden ist, auf die Wienerschen Photographien anzuwenden.

Zu diesem Zwecke wurden die Wienerschen Versuche wiederholt und nach angegebenem Rezepte eine Reihe solcher

1) O. Wiener, Wied. Ann. 40. S. 203. 1890.

2) P. Drude und W. Nernst, Wied. Ann. 45. S. 460. 1892.

3) P. Selényi, Ann. d. Phys. 35. S. 444. 1911 und Math. u. naturw. Berichte aus Ungarn 27. S. 76. 1912.

4) K. Leistner, Ann. d. Phys. 74. S. 325. 1924; K. Leistner u. W. Möbius, ebenda 74. S. 700. 1924.

5) W. Noddack, F. Streuber u. H. Scheffers, Unterschreitung des Schwellenwertes photographischer Platten durch Kornzählung. Sitzber. d. Pr. Akad. 1922. S. 210.

photographischer Platten hergestellt. Die Platten nach Wienerscher Art zeigten aber eine so geringe Korngröße, daß auch bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung an eine Zählung der Silberkörner nicht zu denken war. Zur Erläuterung einige zahlenmäßige Angaben. Wiener errechnete die Dicke der von ihm verwandten photographischen Schicht auf $^1/_{30}$ der Wellenlänge des Na-Lichtes. Der Durchmesser eines Silberkornes solcher Schicht muß also unter 0,020 μ liegen. Nach W. Meidinger[1]) und F. Streuber[2]) betrug bei der Kornzählung an gewöhnlichen Bromsilberplatten, deren Schichtdicke 0,02 bis 0,03 mm war, der Durchmesser des Bromsilberkornes 0,030 μ bis 0,130 μ. Das Korn hatte also schon einen Durchmesser, der $1^1/_2$—$6^1/_2$mal so groß war als die Schichtdicke der Wienerschen Platten. Der Abstand zweier Bromsilberkörner betrug nach Meidinger bei den ausgezählten Platten 0,070 μ bis 0,210 μ. Wegen des relativ hohen Silbergehaltes der Wienerschen Kollodiumhäutchen ist es nicht erstaunlich, daß die mikroskopische Betrachtung der Wienerschen Platten eine so dichte Lagerung der Silberkörner erkennen ließ, daß man nur wolkenartige Anhäufungen wahrnehmen konnte, die eine Isolierung einzelner Körner überhaupt nicht gestatteten. Es konnte allerdings festgestellt werden, daß die Chlorsilberwolken, entsprechend dem Streifensystem, eine dunklere und hellere Struktur aufwiesen, aber auch die vom Spektrum nicht belichteten Stellen zeigten unter dem Mikroskop bereits einen merklich dunklen Schleier. Bei der Betrachtung der Platten mit bloßem Auge im durchfallenden Lichte konnte man sagen, daß die Minima nicht wesentlich dunkler erschienen als die nicht belichteten Stellen, was auch der Wienerschen Beobachtung vollends entsprach. Die Bemerkung Leistners, daß die Minima vollkommen dunkel waren (es handelt sich hier um die positive Erscheinung), ist wohl auch nur als in diesem Sinne zutreffend aufzufassen. Die Ausmessung der Minima an fluoreszierenden Schichten nach Drude und Nernst wurde mit dem Mikropyrometer versucht. Obwohl die Streifen im Fluoreszenzlichte so intensiv waren, daß man sie auch im nicht

1) W. Meidinger, Untersuchungen über die photographische Schwärzungskurve. Ztschr. f. phys. Chemie 114. S. 89. 1924.

2) F. Streuber, Messung kleiner Lichtmengen unterhalb der Schwelle photographischer Platten. Berliner Dissertation 1923.

verdunkelten Zimmer sehr gut beobachten konnte, reichte ihre Intensität doch nicht aus, um eine Messung zuzulassen. Das eingeschaltete Grünfilter absorbierte einen so erheblichen Teil der Intensität, daß eine Messung mit dem Glühfaden nicht mehr möglich war. Jedenfalls lehrte aber schon die Beobachtung der Fluoreszenzstreifen mit einer gewöhnlichen Lupe, daß die Minima noch einen bedeutenden Prozentsatz an Intensität besaßen. Die Dicke der von mir benutzten Schichten betrug, wie Messungen ergaben, $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ der Wellenlänge des Na-Lichtes. Absolute Lichtlosigkeit ist theoretisch ja auch nur zu erwarten, wenn die Schichtdicke unendlich dünn ist und die Reflexion mit 100 Proz. am Spiegel stattfindet. Andernfalls lagern sich dem Minimum benachbarte Lichtmengen über, die bei der oben angegebenen Schichtdicke schon einen erheblichen Prozentsatz (annähernd 20 Proz.) ausmachen würden.

Es ist hier vielleicht am Platze, noch einige Erfahrungen mitzuteilen, die bei der Herstellung der Wienerschen Platten und der fluoreszierenden Häutchen gemacht wurden. Die Gewinnung so dünner Schichten ist erklärlicherweise mit Schwierigkeiten verknüpft. Trotz des üblichen Gelatineuntergusses bei der Herstellung der photographischen Schichten geschah es des öfteren, daß sich die Schicht von der Glasplatte ablöste, wenn man sie in den Entwickler brachte. Wenn aber die trockene Platte vor dem Eintauchen in den Entwickler mit absolutem Alkohol übergossen wurde, trat dieser Übelstand niemals ein. Die Herstellung der fluoreszierenden Haut in brauchbarer Form wollte zuerst auch nicht gelingen. Selényi berichtet über ähnliche Erfahrungen. Er schreibt (a. a. O.): „Die fluoreszierende Haut stellte ich nach der Vorschrift von Drude und Nernst her, doch gelang es mir nicht, gut brauchbare Schichten herzustellen, indem das Fluoreszein bei dem Eintrocknen nicht in jener Form der festen Lösung geblieben ist, in welcher es noch fluoresziert, sondern es ging in den nicht fluoreszierenden Zustand über.“ Meine eigenen Versuche ergaben, daß man nur dann genügend fluoreszierende Schichten erhält, wenn man den das Fluoreszein enthaltenden Gelatineguß bei erhöhter Temperatur eintrocknen läßt. Der Schmelzpunkt der Gelatine liegt bei 35° C. Wenn die Gelatine erstarrt, bevor das Lösungswasser verdampft ist, bleibt das Fluoreszein offenbar nicht in der Gelatine gelöst, sondern in der Haupt-

sache in dem Lösungswasser. Wenn nun das Lösungswasser verdunstet, kristallisiert das Fluoreszein aus und fluoresziert dann nicht mehr. Statt der Gelatine wurde mit gutem Erfolg auch Zaponlack verwandt.

Bei den Wienerschen Versuchen waren die photographischen Häutchen von solcher Feinheit, daß Knoten und Bäuche immer nur einmal in der Dicke der Schicht auftreten konnten, d. h. die Dicke der Schicht war geringer als $^1/_4$ Wellenlänge des jeweils benutzten Lichtes. Wiener stellte als Dicke der Häutchen $^1/_{30}$ der Wellenlänge des Na-Lichtes fest. Bei Versuchen, die von mir mit Schichten, die bis zu einigen Wellenlängen dick waren, angestellt wurden, um die Brauchbarkeit der Chlorsilberkollodiumlösung zu erproben, beobachtete man im durchfallenden Lichte tatsächlich nur eine allgemeine Schwärzung der Platten, weil eben viele Knoten und Bäuche in der Schicht sich übereinander befanden. Es ist vielleicht nicht uninteressant, zu erwähnen, daß mir einmal eine Aufnahme gelang, die die Streifen noch im Rot sehr gut zeigte. Im Violett wies das photographische Häutchen schon eine allgemeine Schwärzung auf. Entsprechend der kürzeren Wellenlänge lagerten sich Knoten und Bauch im Violett bereits übereinander, während im Rot eines von beiden nur in der Schicht auftrat. Das Häutchen wird also ungefähr eine Dicke von $^1/_4$ Wellenlänge des roten Lichtes gehabt haben.

Betrachtete man aber eine Platte, die im durchfallenden Lichte eine allgemeine Schwärzung aufwies, im reflektierten Lichte, dann sah man ganz deutlich dunkle und helle Streifen, die besonders gut auf der der Glasplatte anliegenden Trennungsfläche erkennbar waren. Die an Luft grenzende Seite der photographischen Schicht zeigte die Streifen schwach, was wohl daraus zu erklären ist, daß das aus dem physikalischen Entwickler ausgeschiedene schwarze Silber keine spiegelglatte Fläche darstellt und darum nicht genügendes Reflexionsvermögen besitzt. Daß Streifen an den Grenzflächen der photographischen Schicht wahrgenommen werden können, ergibt sich aus folgender Überlegung: Die stehenden Wellen mit ihren Knoten und Bäuchen durchsetzen die photographische Schicht derart, daß beim Eintritt entweder zuerst ein Knoten oder ein Bauch die Schicht erreicht, andererseits beim Austritt verläßt, je nachdem, ob der Abstand der Schicht vom Silberspiegel $n\frac{\lambda}{2}$ oder

$(2n+1)\frac{\lambda}{4}$ beträgt. Eine chemische Lichtwirkung wird bekanntlich nur in den Bäuchen verursacht. Demnach bekommen die Grenzflächen eine unterschiedliche Struktur, was sich auch im Reflexionsvermögen bemerkbar machen muß. Um die stehenden Lichtwellen nachzuweisen, kann man sich also auch dickerer photographischer Häutchen bedienen.

Es lag nun der Gedanke nahe, auch dickere fluoreszierende Schichten zu benutzen. Ich goß einen Tropfen der Fluoreszeinlösung auf den Silberspiegel und preßte eine Glasplatte darauf, so daß eine ganz dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Platten verblieb. Diese Schicht hatte eine Dicke von 2 bis 6 Wellenlängen des Na-Lichtes. Solch eine Flüssigkeitsschicht fluoresziert wesentlich besser als ein trockenes Häutchen. Wenn man nun das Spektrum — ohne Quarzoptik hergestellt — auf ein solches Plattenpaar fallen ließ, erschien ein und nur ein kräftiges Streifensystem. Dieses System war in jeder Blickrichtung zu sehen und wanderte nicht. Seine Ortsfestigkeit war mir ein Beweis dafür, daß es durch stehende Wellen verursacht wurde. Die Streifen waren direkt auf der Schicht zu sehen und wurden schärfer und breiter, wenn man die Platten stärker preßte. Das Zustandekommen der Streifen kann man sich wiederum so erklären, daß die stehenden Wellen abwechselnd mit Knoten oder Bauch die Flüssigkeitsschicht verlassen. Die Minima zeigten naturgemäß noch einen hohen Prozentsatz an Intensität, etwa 60—70 Proz. Die Flüssigkeitsschicht zerstörte aber den Silberspiegel sehr schnell. Ich ersetzte ihn darum durch eine Quecksilberoberfläche und bekam ebenfalls Streifen im Fluoreszenzlichte, die aber nicht in Richtung der Spektrallinien sich erstreckten, sondern ganz unregelmäßige Kurven darstellten, ähnlich den Niveaulinien eines hügeligen Terrains. Da die Flüssigkeitsschicht zwischen Quecksilber und Glasplatte nicht überall die gleiche Dicke besaß, verlor die Quecksilberoberfläche ihren ebenen Charakter.

Als letztes blieb noch übrig, die Interferenzstreifen Selényischer Entstehungsart auf ihre Intensitätsverhältnisse zu prüfen. Selényi nahm eine lichtzerstreuende Schicht aus Schwefelteilchen zur Sichtbarmachung der stehenden Lichtwellen. In seiner Arbeit (a. a. O.) legt er die Brauchbarkeit einer solchen Schicht zum erstenmal dar. Doch weist er zugleich darauf hin, daß an einer lichtzerstreuenden Schicht notwendigerweise

noch eine Interferenz zweiter Art entstehen muß, nämlich verursacht durch das zerstreute Licht. Dadurch, daß von jedem leuchtenden Teilchen ein Strahl direkt, ein zweiter nach Reflexion am Silberspiegel in das Auge des Beobachters gelangt, ist die Möglichkeit einer Interferenz unzweifelhaft gegeben. Diese Interferenz wird nun, wenn sie entsteht, mit den Streifen der stehenden Lichtwellen zu gleicher Zeit sichtbar werden, so daß man nicht sicher ist, was man eigentlich sieht. Leistner und Möbius (a. a. O.) sind allerdings der Meinung, daß diese befürchtete Unklarheit nicht so bedenklich ist, daß man deshalb von der Verwendung dieser Anordnung als Demonstrationsversuch absehen müßte. Doch der Hinweis, mit dem sie dem Selényischen Einwande begegnen, erscheint mir recht unbefriedigend. Ich betrachtete es daher nebenbei als meine Aufgabe, die Entstehung der stehenden Lichtwellen an einer lichtzerstreuenden Schicht noch einer näheren Untersuchung zu unterziehen, um deren Eignung zur Demonstration einwandfrei zu gestalten. Selényi gibt zu, daß das Streifensystem der stehenden Lichtwellen von dem Interferenzstreifensystem des zerstreuten Lichtes wohl getrennt werden könnte nach Lage und Sichtbarkeit. Doch liegt meines Wissens ein Versuch, beide Erscheinungen zu isolieren, bisher nicht vor.

Ich glaube nun, eine sichere Methode gefunden zu haben, nach der eine Trennung mit genügender Deutlichkeit vorgenommen werden kann.

Zunächst richtete ich mein Augenmerk darauf, die Erscheinung mit nötiger Brillanz, Einfachheit und Dauerhaftigkeit zu erzeugen. Selényi benutzte als lichtzerstreuende Schicht Schwefelteilchen, die er auf einem Glimmerblättchen als Niederschlag anbrachte. Frische Schwefelteilchen sind nun wenig geeignet, auf Silber gepreßt zu werden; denn sie rufen in Kürze eine Schwärzung des Silberspiegels hervor. Selényi selbst verwandte keinen Silberspiegel, sondern ein totalreflektierendes Prisma. Unter diesen Umständen konnte er allerdings die stehenden Lichtwellen nicht bei senkrechter Inzidenz erzeugen. Ich wollte aber auf senkrechte Inzidenz nicht verzichten, mußte aus diesem Grunde den Silberspiegel beibehalten und war deshalb genötigt, mich nach einem anderen lichtzerstreuenden Mittel umzusehen, das sich gegen Silber neutral verhielt. Ich machte Versuche mit Ruß und gebrannter

Magnesia. Diese Stoffe erwiesen sich schon als brauchbar, doch weit überlegen war ihnen in jeder Beziehung der Verbrennungsschleim des rauchlosen Pulvers. Ich nahm einige Blättchen vom Pulver der gewöhnlichen Infanteriemunition und entzündete sie auf einem erhitzten Eisenblech. Über die aufblitzende Flamme hielt ich die Glasplatte, auf der sich dann ein im durchfallenden Lichte fast unsichtbarer Niederschlag absetzte. Dieser Niederschlag zeigte unter dem Mikroskop eine Korngröße, die wesentlich geringer war als die bei Schwefel, Ruß und Magnesia. Das rauchlose Pulver entwickelt beim Verbrennen in der Hauptsache Wasserdampf als sichtbaren Bestandteil. Die Glasplatte beschlägt momentan. Der feste Rückstand rührt von Zusätzen her, die dem Pulver nur vorübergehend einverleibt und nachher in der Hauptsache wieder ausgelaugt werden, wie z. B. Salpeter.[1]) Dieser Rückstand wirkt intensiv lichtzerstreuend und ist von so geringer Menge und wegen des Ausscheidens aus dem Wasserdampfe von so feiner Verteilung, daß er eine Schicht darstellt, die vorzüglich geeignet ist, stehende Lichtwellen sichtbar zu machen. Eine solche Schicht greift das Silber nicht an. Ein einmal hergerichtetes Plattenpaar konnte während der ganzen Dauer meiner Versuche benutzt werden. Außerdem haftet der Niederschlag fest am Glase. Ruß und Magnesia verwischen sich bei der leisesten Berührung und neigen zur Flockenbildung. (Der aufflammende Kopf eines gewöhnlichen Sicherheitszündholzes erzeugt auch schon eine recht brauchbare Schicht, jedoch ist diese nicht von solcher Feinheit und Ebenmäßigkeit.) Als Spiegelplatten und als Trägerplatten für die lichtzerstreuende Schicht benutzte ich kreisrunde Glasplatten von 50 mm Durchmesser und 3 mm Dicke. Diese Platten zeigten eine sehr gute Planparallelität. Zwei solche Platten, ohne Druck aufeinandergelegt, erzeugten im Natriumlicht Newtonsche Streifen von hervorragender Regelmäßigkeit. Durch Oberflächenversilberung und Polieren solcher Platten wurden auch gute Silberspiegel gewonnen. Die Wienerschen photographischen Versuche und die Versuche nach Drude und Nernst mit fluoreszierender Schicht wurden auch mit solchen Platten wiederholt. Sie erwiesen sich in allen Fällen als gut geeignet. Um diese Platten

1) Nach H. Kast, Spreng- und Zündstoffe. Vieweg u. Sohn. 1921. S. 179 u. 183.

nun schnell und sicher aufeinanderlegen und genügend pressen zu können, benutzte ich einen Preßrahmen folgender Konstruktion. Zwei Holzbretter, die in der Mitte mit Kreisausschnitten von je 48 und 50 mm Durchmesser versehen waren, wurden so aufeinander befestigt, daß die Ausschnitte konzentrisch aufeinanderlagen. In den größeren Ausschnitt hinein wurde das Plattenpaar gelegt und durch übergreifende Metallscheiben mittels Schrauben beliebig aneinandergepreßt.

Der Aufbau der Apparatur geschah wie üblich. Der Strahlengang war folgendermaßen: Zeiß-Bogenlampe 4 Amp., Kondensor, Spalt, Kollimatorlinse, Prisma, Sammellinse, Plattenpaar. Wenn ich die Anordnung von Drude und Nernst wählte, war der Gang derart: 30-Amp.-Bogenlampe, Spalt, Quarzlinse, Flintglasprisma, Quarzlinse, Plattenpaar. Statt des Flintglasprismas benutzte ich auch ein Steinsalzprisma. Dann erhielt ich eine bedeutend größere Ausbeute an violettem Licht. Das Plattenpaar befand sich immer dort, wo das Spektrum scharf war.

Bei Benutzung einer lichtzerstreuenden Schicht, deren Herstellung oben beschrieben wurde, erschienen für gewöhnlich sogleich Streifen, die voneinander etwa 1 mm Abstand besaßen. Dieses Streifensystem war ortsfest und konnte bei jeder Blickrichtung bis nahe zur streifenden Inzidenz beobachtet werden. Neben diesem Streifensystem war noch ein zweites vorhanden, das seine Breite und Lage mit der Blickrichtung lebhaft änderte. Aus größerer Entfernung war es besonders deutlich zu sehen. Leistner berichtet, daß er auch an Wienerschen Platten, die ebenfalls in gewissem Maße lichtzerstreuend wirken, diese beiden Streifensysteme beobachtete (S. 336 Fußnote a. a. O.). Ich konnte diese Beobachtung bestätigen. Leistner deutet nun dieses zweite bewegliche System als Newtonsche Streifen. Diese Meinung konnte ich von vornherein nicht teilen, denn als Newtonsche Streifen waren sie von allzu großer Schärfe. Eine Reflexion an der Trennungsfläche Glas–Luft, die zweite an Silber, können beide bei Interferenz nur schwache Streifen erzeugen. Außerdem hätten diese Streifen dann im direkt reflektierten Lichte am schärfsten sein müssen, was aber nicht der Fall war.

Auf die Deutung dieser Streifen, die bei stärkerem Pressen flächenhafte Breite annahmen und dabei an Beweglichkeit verloren, komme ich noch weiter unten eingehend zurück.

Um Klarheit in die Entstehungsweise dieser Streifensysteme zu bringen, versuchte ich zunächst, das Streifensystem der stehenden Lichtwellen mit größerem Abstande zu erzeugen. Durch sorgfältige Auswahl der Spiegel und Trägerplatten gelang es mir, Streifen zu erzeugen, die einen Abstand von 1,5—2,5 mm hatten. Dabei zeigte sich nun überraschenderweise, daß neben dem feststehenden System noch ein zweites bewegliches vorhanden war, das in Richtung und Breite mit ihm fast vollständig übereinstimmte. Daneben blieb das flächenhafte, schnell wandernde System als drittes auch noch bestehen. Das neu aufgetauchte zweite, bewegliche System wanderte mit der Blickrichtung. Die Zahl der Streifen nahm mit wachsendem Blickwinkel ab. Das ganze Verhalten wies darauf hin, daß dies das Selényische System sein mußte. Das flächenhafte, dritte System fand nun auch seine Erklärung. Es ist eine sogenannte Moiréerscheinung[1]), welche immer zu beobachten ist, wenn zwei hintereinanderliegende Streifensysteme, Gitter oder Zäune unter wechselnder Blickrichtung betrachtet werden. Solche Moiréstreifen sind z. B. sehr gut zu beobachten, wenn man ein Drahtgitter oder schon gewöhnliche Drahtgaze vor einen Spiegel hält.

Die beiden Streifensysteme, das Wienersche und das Selényische, fielen bei senkrechter Beobachtung der Platten ineinander, und das Moiréstreifensystem war nicht vorhanden. Wich man von der senkrechten Beobachtungsrichtung nach der Seite ab, so spaltete sich von jedem Streifen ein zweiter ab und wanderte von einem Streifen der stehenden Lichtwellen hinüber zum nächsten. Man konnte ihn genau auf die Mittelstellung bringen, so daß er ein Maximum der stehenden Lichtwellen verfinsterte. An den Stellen, wo die Mittelstellung gerade erreicht war, wo also die Maxima verfinstert waren, da war das Moiréstreifensystem als dunkles Gebiet sichtbar. An den Stellen, wo die Streifen wieder ineinanderfielen, war ein helles Gebiet der Moiréstreifen vorhanden. Wenn die Streifen

1) Vgl. A. Righi, Über die Erscheinungen, die bei der Übereinanderlegung zweier Gitter eintreten usw., Fortschritte der Physik 43. 1. S. 30. 1887; H. Diesselhorst, Über Moiréerscheinungen, Verh. d. D. Phys. Ges. [3] 2. S. 52—53. 1921. Nr. 2; U. Behn, Über ein Dilatometerprinzip für Projektion, Verh. d. D. Phys. Ges. 1906. S. 205—208; Clemens Schäfer u. Carl Fricke, Ztschr. f. Phys. 14. S. 280. 1923.

der stehenden Lichtwellen sehr eng sind, kann man die beiden Systeme nicht voneinander trennen. Das Moiréstreifensystem ist aber schon deutlich wahrzunehmen. Dieses Moiréstreifensystem wurde wohl irrtümlicherweise von Leistner als Newtonsches System angesprochen. Ich erwog auch die Möglichkeit, daß das bewegliche zweite Streifensystem ein Spiegelbild der Wienerschen Streifen sein könnte. Aber folgende Tatsache schloß diese Annahme ganz aus: Brachte ich nämlich das Plattenpaar aus der Schärfe des Spektrums heraus, dann verschwanden die Wienerschen Streifen. Die Selényischen Streifen waren, wenn auch unschärfer, noch sichtbar. Das Moiréstreifensystem verschwand mit den Wienerschen Streifen. Dies ist zugleich ein Beweis dafür, daß das Moiréstreifensystem seine Entstehung nur dem Vorhandensein zweier Streifensysteme, die gleichzeitig auftreten müssen, verdankt. Queteletsche Streifen[1]) konnten das eine oder das andere System auch nicht sein, denn für diesen Fall war das lichtzerstreuende Korn von zu geringer Dimension. Queteletsche Streifen sind auch im weißen Lichte schon immer vorhanden. Meine Plattenpaare zeigten aber im weißen Lichte keine Queteletschen Streifen oder in einigen Fällen nur schwach andeutungsweise.

Vergegenwärtigen wir uns einmal die Entstehungsweise der Streifensysteme nach Wiener und Selényi. Nehmen wir zunächst an, die Indikatorschicht befinde sich parallel zum Silberspiegel im Abstande d. Das homogene Licht, das senkrecht auf den Silberspiegel fällt, wird in sich selbst reflektiert und bildet stehende Wellen. In diesem Falle ist der Gangunterschied $x = 2d + \frac{\lambda}{2}$.[2])

Ist nun $d = n\frac{\lambda}{2}$, so beträgt $x = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$, d. h. die Indikatorschicht wird dunkel bleiben. Ist $d = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$,

1) Vgl. E. Lommel, Interferenz des gebeugten Lichtes, Pogg. Ann. Ergzb. 8, S. 68. 1878.

2) $\lambda/2$ ist der Phasensprung. Die Tatsache, daß, streng genommen, die Phasenänderung bei der Reflexion an Silber von $\lambda/2$ abweicht, wird außer acht gelassen und soll auch bei allen folgenden Überlegungen unberücksichtigt bleiben. Diese Abweichung ändert im Prinzip nichts an dem Zustandekommen der hier beschriebenen Erscheinungen. Vgl. dazu A. Winkelmann, Handbuch der Physik. Band Optik. 1894. S. 825 u. 752.

so beträgt $x = (n + 1)\lambda$, d. h. die Indikatorschicht wird leuchtend sein ($n = 1, 2, 3$ usw.). Lassen wir nun ein Spektrum (also veränderlich das λ) auf den Spiegel fallen, so werden alle die Stellen dunkel erscheinen, die von Wellenlängen getroffen werden, die der Gleichung entsprechen $d = n\frac{\lambda}{2}$. Alle die Stellen werden hell erscheinen, an denen $d = (2n + 1)\frac{\lambda}{4}$ ist. Im Spektrum werden also Streifen entstehen, die man als Streifen gleicher Farbe bezeichnen kann. Ist die Indikatorschicht gegen den Spiegel geneigt (also veränderlich d), und man beleuchtet mit homogenem Lichte, so werden alle die Stellen der Indikatorschicht dunkel erscheinen, die der Gleichung $\lambda = \frac{2d}{n}$ genügen. Alle die Stellen werden hell bleiben, die der Gleichung $\lambda = \frac{4d}{(2n + 1)}$ entsprechen. Man könnte diese Streifen als Streifen gleicher Dicke bezeichnen. Betrachten wir nun das Zustandekommen der Selényischen Streifen, die dadurch entstehen, daß von jedem leuchtenden Teilchen, das den Abstand $d = (2n + 1)\frac{\lambda}{4}$ vom Silberspiegel hat, ein Strahl direkt, ein zweiter nach Reflexion am Silberspiegel in das Auge des Beobachters gelangt. Es wird das Teilchen leuchtend bleiben, wenn der Blickwinkel ε gegen die Spiegelnormale $= 0$ ist. In diesem Falle ist der Gangunterschied

$$x = 2d + \frac{\lambda}{2} = (n + 1)\lambda.$$

Mit ε ändert sich x und zwar nach der Formel:

$$x = 2d \cos \varepsilon + \frac{\lambda}{2},$$

wenn die Indikatorschicht parallel dem Silberspiegel ist, d also konstant bleibt, und unter der Annahme, daß der Brechungsindex des Mediums, in dem sich die Indikatorschicht befindet, $= 1$ ist, was in unserm Falle bei einer Luftlamelle ja zutrifft. Bildet die Indikatorschicht mit dem Silberspiegel den Winkel α, und ist a der Abstand des leuchtenden Teilchens von der Keilkante, so ist $d = a \sin \alpha$. Es wird dann:

$$x = \frac{2a \sin \alpha}{\cos(\varepsilon - \alpha)} \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \varepsilon + \frac{\lambda}{2}.$$

Da α sehr klein ist, kann man die vereinfachte Formel benutzen, ohne einen merklichen Fehler zu begehen. Mit wachsendem

Blickwinkel ε wird der Gangunterschied geringer. Wenn das Auge des Beobachters sich so bewegt, daß der Blickwinkel von 0 bis 90° wächst, dann wird ein und dasselbe leuchtende Teilchen abwechselnd hell und dunkel erscheinen. Eine einfache Überlegung ergibt, daß ein leuchtendes Teilchen zum erstenmal dunkel erscheinen muß, wenn der Gangunterschied $x = (n+1)\,\lambda$ um eine halbe Wellenlänge kleiner geworden ist. Der Gangunterschied beträgt dann $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$ und ist gleich

$$2d\cos\varepsilon + \frac{\lambda}{2}, \quad \text{wo} \quad d = (2n+1)\frac{\lambda}{4}$$

ist. $\cos\varepsilon$ ist dann $= \frac{2n}{2n+1}$. Der leuchtende Punkt wird darauf mit wachsendem ε hell, sobald $\cos\varepsilon = \frac{2n-1}{2n+1}$ geworden ist. Das Dunkel- und Hellwerden kann also $(2n+1)$ mal in Erscheinung treten, bis $\cos\varepsilon = 0$ ist. Es wird um so öfter und schneller stattfinden, je größer d ist. Es ist sogar möglich, aus diesem Verhalten der Selényischen Streifen den Plattenabstand d zu bestimmen. Ist z. B.:

$$\cos\varepsilon = \frac{2n-1}{2n+1}, \quad \text{so ist} \quad d = \frac{1}{\sin^2\frac{\varepsilon}{2}} \cdot \frac{\lambda}{4}.$$

(Ausrechnung:

$$\cos\varepsilon = \frac{2n-1}{2n+1}, \quad (1-\cos\varepsilon) = \frac{2}{2n+1} = 2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}.$$

$$d = (2n+1)\frac{\lambda}{4} = \frac{1\cdot\lambda}{\sin^2\frac{\varepsilon}{2}\cdot 4}.\Big)$$

Was so die Überlegung ergibt, war an den Platten auch tatsächlich zu beobachten. Stellte ich das Plattenpaar so in den Strahlengang, daß das Licht senkrecht auf den Silberspiegel traf, und beobachtete ich unter dem Blickwinkel $\varepsilon = 0$, so war wirklich nur ein Streifensystem sichtbar, nämlich das der stehenden Wellen. Die Selényischen Streifen existieren in diesem Falle eben nicht. Der Moiréstreifen war in diesem Falle auch nicht vorhanden. Ging ich mit dem Auge seitwärts, vergrößerte ich den Blickwinkel ε, so konnte ich deutlich beobachten, wie aus jedem Streifen sich ein zweiter herauslöste, durch das Maximum hindurchschritt und schließlich im benachbarten Dunkelstreifen verschwand. Beobachtete ich diesen Vorgang aus größerer Entfernung, dann fielen die Moiréstreifen

besonders deutlich ins Auge. Wenn ich die Platten stärker preßte, wanderten die Selényischen Streifen langsamer, und auch die Moiréstreifen verloren an Beweglichkeit. Die Selényischen Streifen werden mit wachsendem Blickwinkel breiter und nehmen an Zahl ab. Der Abstand zweier interferierender Strahlen wächst nämlich mit der Funktion $2d \sin \varepsilon$. Dies entsprach auch der Beobachtung.

Für den Fall, daß d konstant ist, müssen die Selényischen Interferenzen ähnlich den Lummerschen Kurven im Unendlichen liegen. Für den Fall, daß d nicht konstant ist, müssen die Interferenzen ähnlich den Newtonschen Streifen gleicher Dicke sich in der Nähe der Luftlamelle befinden. Diesen Fall hatte wohl Selényi im Auge, wenn er in seiner Arbeit (a. a. O.) schreibt, daß das Streifensystem direkt auf der beugenden Schicht zu sehen war.

Für den Ort der Interferenzen an dünnen Blättchen gilt die Formel von Feussner[1])

$$E = \pm \frac{d \sin \varepsilon}{\sin \alpha}.$$

E ist der Abstand der Interferenzen von der Luftlamelle in der Blickrichtung ε, wenn die Luftlamelle den Keilwinkel α besitzt. Die Feussnersche Formel in dieser vereinfachten Form setzt voraus, daß die Blickebene senkrecht steht zur Keilkante und daß der Brechungsindex des Blättchens $= 1$ ist. Für den Fall, daß d konstant, also $\alpha = 0$, ist $E = \infty$ für alle $\varepsilon \neq 0$. Ist $\varepsilon = 0$, d. h. beobachtet man in der Richtung der Flächennormale, so ist $E = 0$ für alle α. In diesem Falle sind aber, wie wir oben gesehen haben, die Selényischen Streifen überhaupt nicht vorhanden. E kann positiv und negativ sein, das bedeutet, es kann vor und hinter der Lamelle auftreten. Liegen ε und α auf derselben Seite der Flächennormale, so ist E vor der Luftlamelle zu suchen, d. h. E ist dem Beobachter zugekehrt. Wechselt ε sein Vorzeichen, so wechselt E auch seine Richtung, d. h. liegen ε und α auf verschiedenen Seiten der Flächennormale, so ist E hinter der Luftlamelle vorhanden (Fig. 4).

Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen wurde durch die Beobachtung bestätigt. Es gelang mir, auf Grund dieser Merkmale das Wienersche und das Selényische Streifensystem zu trennen und unabhängig voneinander zu beobachten. Zu

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Optik (a. a. O.) S. 569.

diesem Zwecke benutzte ich eine photographische Kamera mit einem Objektiv von großem Öffnungsverhältnis. Wenn man die Mattscheibe auf die Indikatorschicht scharf einstellte, dann bekam man stets das Wienersche System allein zu sehen. Bei passend veränderter Einstellung erhielt man das Selényische System ebenfalls gesondert. Es konnte aus einer Einstellung in die andere übergegangen werden. Das eine System wurde unscharf und verschwand schließlich, dafür tauchte das

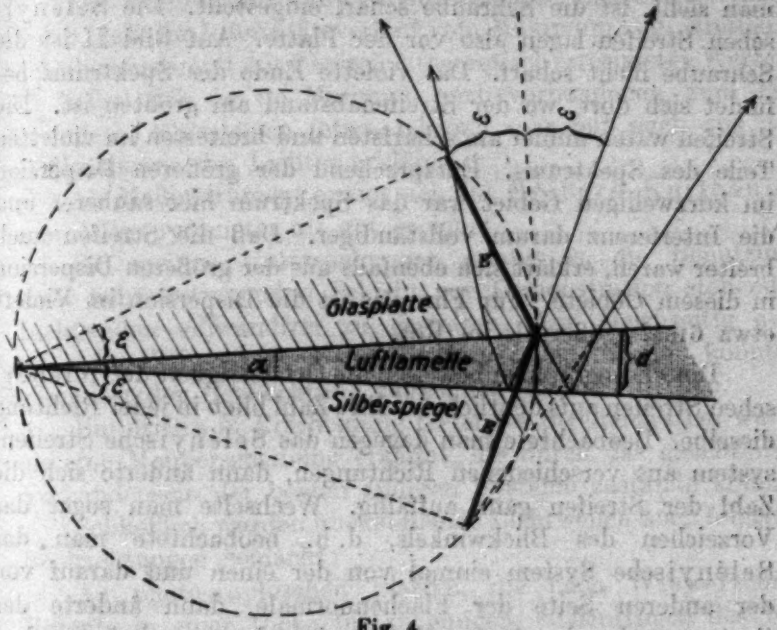


Fig. 4

andere System auf. Die Systeme ließen sich sehr gut photographieren. Stellte man den photographischen Apparat so auf, daß die Flächennormale mit der Achse des Objektivs zusammenfiel, dann fehlte das Selényische System. Die beigegebenen Photographien sind Aufnahmen in natürlicher Größe (Fig. 5, Taf. XIV).

Bild I zeigt das Wienersche System der stehenden Lichtwellen unter dem Blickwinkel $\varepsilon = 0$.

Bild II zeigt dasselbe Wienersche System unter dem Blickwinkel 45°.

Bild III zeigt das Selényische System unter dem Blickwinkel 45°.

Bild IV zeigt eine Übergangsstellung. Es ist weder das eine noch das andere System scharf. Man sieht auf Bild III, daß die Zahl der Selényischen Streifen kleiner ist. Auf den Bildern I und II kann man die Fehler der Plattenoberfläche erkennen. Auf den Bildern III und IV sind diese Fehler nicht mehr zu erkennen, weil die Oberfläche nicht mehr scharf eingestellt ist. Die schwarzen Ausbuchtungen auf den Bildern III und IV rechts unten rühren her von der Preßschraube. Wie man sieht, ist die Schraube scharf eingestellt. Die Selényischen Streifen lagen also vor der Platte. Auf Bild II ist die Schraube nicht scharf. Das violette Ende des Spektrums befindet sich dort, wo der Streifenabstand am größten ist. Die Streifen waren immer am schärfsten und breitesten im violetten Teile des Spektrums. Entsprechend der größeren Dispersion im kurzwelligen Gebiet war das Spektrum hier sauberer und die Interferenz darum vollständiger. Daß die Streifen auch breiter waren, erklärt sich ebenfalls aus der größeren Dispersion in diesem Gebiete. Für Flintglas ist die Dispersion im Violett etwa 6mal größer als im Rot.

Die Photographien beweisen die Ortsfestigkeit der Wienerschen Streifen aufs deutlichste. Ihre Zahl blieb in jeder Richtung dieselbe. Beobachtete man dagegen das Selényische Streifensystem aus verschiedenen Richtungen, dann änderte sich die Zahl der Streifen ganz auffällig. Wechselte man sogar das Vorzeichen des Blickwinkels, d. h. beobachtete man das Selényische System einmal von der einen und darauf von der anderen Seite der Flächennormale, dann änderte das System auch seine Lage. Es lag einmal vor und das andere Mal hinter der lichtzerstreuenden Schicht. Das Moiréstreifensystem ließ sich auf der Mattscheibe überhaupt nicht abbilden. Es ist eben nirgends im Raume vorhanden und kömmt nur dadurch zustande, daß sich beide Systeme, wenn sie zu gleicher Zeit gesehen werden, überdecken. Es gelang mir auch, die Streifensysteme auf eine mehrere Meter entfernte Wand zu projizieren, so daß auch eine objektive Beobachtung möglich war.

Es wurden auch die Intensitätsverhältnisse der Wienerschen Streifen, wie sie an der lichtzerstreuenden Schicht auftraten, mit dem Mikropyrometer untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Minima noch etwa 40 Proz. Intensität besaßen.

Dieser überraschend hohe Prozentsatz erklärt sich wohl in der Hauptsache aus der ungenügenden Reinheit des Spektrums. Die Dimension der lichtzerstreuenden Teilchen wird auch nicht von einheitlicher Größe sein. Etliche Teilchen werden noch einen erheblichen Bruchteil einer Wellenlänge des Lichtes als Durchmesser besitzen.

Zusammenfassung

Die Prüfung der von mir untersuchten Lichtinterferenzen ergab, daß der Intensitätsverlauf vom Maximum zum Minimum gut übereinstimmt mit den wellentheoretisch errechneten Werten. Es ließen sich die im Minimum noch vorhandenen, zum Teil geringen Lichtmengen (etwa 1 Proz.) sehr gut auch aus der Wellentheorie des Lichtes erklären.

Als Meßinstrument erwies sich das Holborn-Kurlbaumsche Mikropyrometer als gut geeignet.

Bei meinen Untersuchungen gelang es, die Benutzung einer lichtzerstreuenden Schicht zur Demonstration stehender Lichtwellen einwandfrei zu gestalten. Die gleichzeitig auftretenden Wienerschen und Selényischen Streifen konnten gesondert der Beobachtung zugänglich gemacht werden.

Ein drittes in Erscheinung tretendes Streifensystem wurde als eine Moiréerscheinung erkannt, die durch das gleichzeitige Vorhandensein der beiden anderen Systeme zustande kommt.

Schließlich wurden über stehende Lichtwellen noch folgende Beobachtungen gemacht:

An photographischen Platten, die nach Wienerschem Rezepte in einer Dicke bis zu einigen Wellenlängen des Na-Lichtes hergestellt wurden und im durchfallenden Lichte bereits eine allgemeine Schwärzung aufwiesen, waren die Streifen stehender Lichtwellen im reflektierten Lichte gut zu beobachten. Desgleichen konnten die im Fluoreszenzlichte auftretenden Streifen stehender Lichtwellen auch schon an einer dünnen Flüssigkeitsschicht, die, 2—6 Wellenlängen des Na-Lichtes stark, zwischen Silberspiegel und Glasplatte sich befand, wahrgenommen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin in den Jahren 1924—26 ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich dem Hrn. Präsidenten Geheimrat Prof. Dr. Nernst meinen verbindlichsten Dank

aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, für das dauernde Interesse und die liebenswürdige Überlassung der zu dieser Arbeit erforderlichen Institutsmittel.

Dem Hrn. Assistenten Dr. Czerny bin ich für bereitwilligste Unterstützung und wertvolle Ratschläge zu besonderm Danke verpflichtet. Gleichfalls danke ich auch dem Hrn. Prof. Henning von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die mir erteilten Auskünfte und Fingerzeige.

Berlin, Physikal. Institut der Universität, im Juli 1926.

(Eingegangen 2. März 1927)

3. *Quantitatives über die Erregung der Phosphoreszenz durch langsame Kathodenstrahlen;*

von H. Wilh. Ernst

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg[1])

Die ersten quantitativen Angaben über die Erregung der Phosphoreszenz durch langsamere Kathodenstrahlen enthält eine Arbeit von Hrn. Lenard aus dem Jahre 1903[2]), die aber zu anderen Zwecken unternommen, in bezug auf die Ökonomiequotienten auf größere Genauigkeit von vornherein keinen Anspruch erheben wollte. Eine Arbeit aus dem Jahre 1926[3]) befaßt sich mit der Möglichkeit einer beleuchtungstechnischen Verwendung der Phosphoreszenz. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, mit feineren Mitteln die Erregung der Phosphoreszenz durch langsame Kathodenstrahlen eingehend quantitativ zu untersuchen.

1. Versuchsanordnung zur Erregung der Phosphore

Die Erzeugung der Kathodenstrahlen geschah glühelektrisch. Die Kathode, eine offene Messingbüchse mit Wolframeinkristallfaden, wurde auf Spannung gebracht und war umgeben von einer Messinghülse mit netzbespannter Blendenöffnung (Fig. 1). Die daraus austretenden Elektronen wurden durch ein veränderliches, außerhalb des Vakuums erzeugtes Quermagnetfeld in den Raum hinein abgelenkt, in den das Licht des Glühfadens nicht gelangte. Die Stromstärke in den Magneten mußte dazu von Fall zu Fall durch Beobachtung

1) Gekürzte akademische Preisarbeit und Dissertation vom 18. Jan. 1927.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 449. 1903. Siehe auch P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, Neuherausgabe 1925, S. 155—157.

3) Kordatzki, Schleede u. Schroeter, Physikal. Ztschr. 27. S. 392. 1926.

des Phosphoreszenzfleckes eingestellt werden. Die beschleunigende Spannung wurde von einem Gleichstromhochspannungsgenerator (2 Kilowatt, bis 3400 Volt) geliefert und mit einem statischen Voltmeter elektroskopischer Art gemessen. Dieses

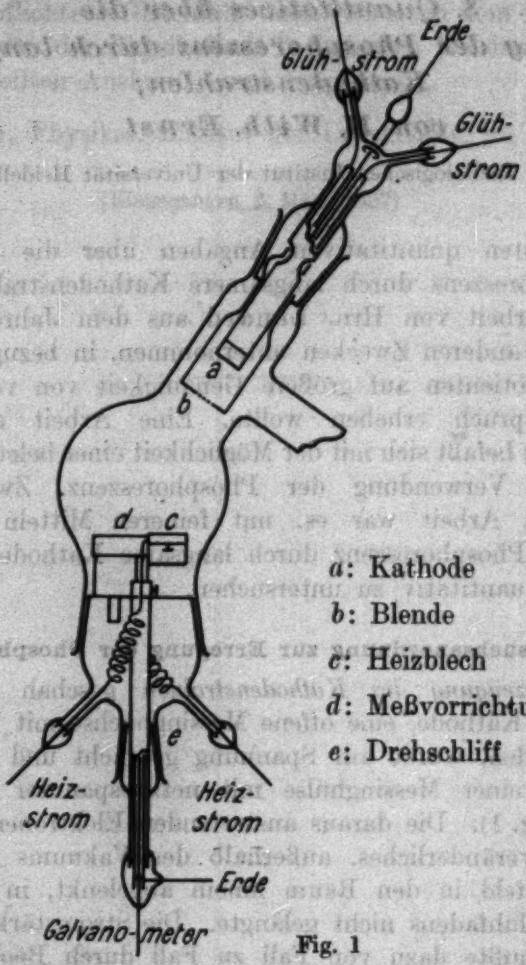


Fig. 1

wurde bis 1100 Volt mit Hilfe veränderlicher Akkumulatorenbatterien, deren Einzelteile leicht nachmeßbar waren, nachgeeicht. Über 1000 Volt wurde die Spannung der Maschine über nachgeprüfte Widerstände von zusammen 24000 Ω entladen und ein bestimmter Bruchteil der Gesamtspannung über ein Galvanometer und sehr hohen Widerstand durch die

Batterien kompensiert. Über etwa 750 Volt abgelesener Spannung ergab sich, wenn P die wahre und P' die abgelesene Spannung ist: $P = 1{,}20 \cdot P'$. Spannungen unter 1000 Volt wurden durch Spannungsteilung wie oben erzeugt, dabei aber die Gesamtspannung gemessen. Bei Betrieb der Anordnung mit höheren Spannungen war der positive Pol der Maschine über 24000 Ω geerdet, der negative mit der Kathode ver-

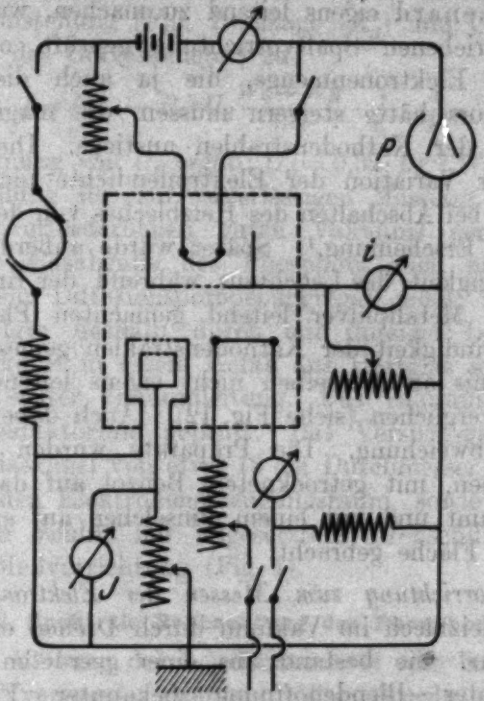


Fig. 2

bunden (Fig. 2). Die genügende Einheitlichkeit der Spannung wurde direkt in der Versuchsröhre geprüft, indem an Stelle der Blende des Kathodenstrahlerzeugungsraumes ein mit dem Magnetfeld und dem Glühfaden parallel stehender Spalt angebracht wurde. Es zeigte dann ein mit unabgelenkten Kathodenstrahlen bestrahlter Phosphor eine schmale, hell leuchtende Linie, die selbst bei verhältnismäßig starker magnetischer Ablenkung der Elektronen keinerlei Verbreiterung zeigte.

Das Phosphorpräparat lag direkt auf einer elektrisch heizbaren Platinfolie (Stromverbrauch 2—5 Weber). Das Heiz-

blech war von sehr geringer Wärmekapazität und mit biegsamen Stromzuführungen versehen (Fig. 1). Sein Stromkreis war stets über etwa 10^3 Ω geerdet und während der Bestrahlung des Phosphors gänzlich von der Batterie abgeschaltet (Fig. 2). Da es zunächst noch fraglich war, ob es nicht nötig sei, die aus später zu erörternden Gründen verhältnismäßig dicken Phosphorschichten nach dem Vorgang von Hrn. Lenard eigens leitend zu machen, wurde mit der oben beschriebenen Spaltvorrichtung geprüft, ob etwa mit wachsender Elektronenmenge, die ja auch die Aufladung des Phosphors hätte steigern müssen, die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen anstiege. Dies war trotz sehr starker Variation der Elektronendichte nicht der Fall, trat jedoch bei Abschalten des Heizbleches von der Erde recht deutlich in Erscheinung.[1]) Später wurde außerdem die relative Abhängigkeit des Leuchtens während der Erregung eines mit feinem Metallpulver leitend gemachten Phosphors von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen gemessen und mit dem Ergebnis an demselben nicht eigens leitend gemachten Phosphor verglichen (siehe Fig. 12). Auch dabei ergab sich keinerlei Abweichung. Die Präparate wurden deshalb nur fein verrieben, mit getrocknetem Benzol auf das Platinblatt aufgeschlämmt und mit einem Pinselchen auf eine meßbare, rechteckige Fläche gebracht.

Die Vorrichtung zum Messen der Elektronendichte war mit dem Heizblech im Vakuum durch Drehen eines Schliffes vertauschbar. Sie bestand aus einer geerdeten Büchse mit netzbespannter Blendenöffnung bekannter Fläche ($F_1 =$ 0,50 qcm). In dieser befand sich die eigentliche Auffangbüchse, innen berußt und ebenfalls netzbespannt zur Abhaltung etwa auftretender Gasträger und mit geschützter Ableitung zu einem Drehspulgalvanometer hohen Widerstandes ($W_G =$ 10000 Ω) mit meßbar veränderlichem Nebenschluß (W_N) (siehe Figg. 1 und 2). Eine solche Einrichtung erwies sich als nötig zur Vermeidung des Wiederhinwegfliegens von Sekundärstrahlung. Die Elektronendichte ist während der Zeit, die

1) Dies steht im Widerspruch mit einer von den Herren Kordatzki, Schleede und Schroeter veröffentlichten Beobachtung, wonach von dem Phosphor während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen überhaupt keine Elektrizität zur Erde fließen soll.

von der galvanometrischen Messung bis zur Bestrahlung des Phosphors verläuft, bisweilen kleinen Veränderungen unterworfen, die in nicht zu weitem Bereich aus den von der Blende des Elektronenerzeugungsraumes zur Erde fließenden Strömen (i) berechnet werden können (Fig. 2). Demnach erhält man die Elektronendichte J, d. h. die Elektrizitätsmenge (in Coulomb gemessen), die in 1 Sek. auf 1 qcm des Phosphors auffällt aus Einstellung (F_G), Ruhelage (R_G) und Umrechnungsfaktor (U_G) des Galvanometers zu:

$$J = (E_G - R_G)\, U_G \frac{W_G + W_N}{W_N} \cdot \frac{i}{i_1} \cdot \frac{1}{F_1}.$$

Die Bestimmung von U_G ergab: $U_G = 0{,}32 \cdot 10^{-9}$ Weber/Skalent. Zur Herstellung des zur zuverlässigen Messung der Elektrizitätsmenge erforderlichen guten Vakuums genügte wegen der starken Gasabgabe des Phosphors auch nach längerer Erhitzung ein Diffusionspumpenaggregat nicht. Die Evakuierung erfolgte deshalb durch mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionskohle in einem Gefäß aus Hartglas mit besonders kurzer und weiter Vakuumleitung. Das Vakuum wurde stets mit dem Induktorium geprüft. Das Versuchsgefäß bestand aus einer Glaskugel von etwa 18 cm Durchmesser mit Röhrenansatz für den Elektronenerzeugungsraum, sowie einem etwa 8 cm weiten Schliff mir angesetztem Drehschliff für Heizblech und Meßvorrichtung (Fig. 1).

2. Spektrale Beobachtung der Phosphore

Da zur Messung der Leuchtintensität eine lichtelektrische Kaliumzelle verwendet werden sollte, wurde die *Auswahl der Phosphore* so getroffen, daß sie grüne und blaue Banden aussandten, die sich leicht durch gefärbte Gelatineblätter voneinander trennen ließen. Es kamen in Frage die Banden: CaSCuα (grün) und β (blau), SrSCuα (grün) sowie CaSBiα (blau). Zur quantitativen Untersuchung kamen folgende Präparate:

CaSCu	I	(0,00005 g Cu/g)
	II	(0,00012 „)
	III	(0,00048 „)
	IV, V, VI, VII	(0,00067 „)
	VIII, IX	(0,00072 „)
	X	(0,00130 „)
SrSCu	XI	(0,000055 „)
	XII	(0,00011 „)
CaSBi	XIII	(0,00024 g Bi/g)
	XIV	(0,000048 „)

Davon zeigte nur IV (CaSCuα), XIII und XIV (CaSBiα) bei der Bestrahlung mit der Eisenbogenlampe durch ein Ultraviolettlichtfilter, das das sichtbare Gebiet bis auf einen Rest von Dunkelrot wegnahm, stärkeres Momentanleuchten. Im allgemeinen waren die Präparate aus einer großen Zahl so ausgewählt, daß sie rein weiß und unverdorben waren, mit Licht erregt, im Nachleuchten vor allem ihre α-Bande aussandten.

Das Verhalten der Phosphore während und nach der Erregung mit Kathodenstrahlen war folgendermaßen: Während der Erregung emittiert CaSBi vorwiegend α neben wenig γ (rote Bande), leuchtet also blau. CaSCu zeigte überraschenderweise stets grünblaues Leuchten aus mehr β als α bestehend. Diese immer wieder beobachtete und gemessene (siehe z. B. Fig. 3) starke Bevorzugung der β-Bande verwischt bei CaSCu den Einfluß der Präparation fast völlig. Es wurden Phosphore von gleichem Metallgehalt (etwa 0,00048 g Cu/g) untersucht, die auf β, α bzw. γ präpariert waren und die, mit Licht erregt, im Nachleuchten kaum spurenweise andere Banden zeigten, d. h. rein blau, grün bzw. rot leuchteten. Dennoch zeigten die Phosphore während der Erregung mit Kathodenstrahlen alle vorwiegend β, daneben geringer auch die Bande, die sie mit Licht erregt im Nachleuchten ausstrahlten. Sie leuchteten also blau, grünblau bzw. purpurblau. Auch bei den SrSCu-Phosphoren ist dieses Hervortreten der β-Banden vorhanden, wenn auch geringer. Sie emittieren normalerweise α und β nebeneinander. Gelegentlich wurde ein SrSCu-Phosphor gefunden, der gar keine β-Bande zeigte. Dieser konnte jedoch im Gegensatz zu den anderen auch in keinem Ultraviolettgebiet zu blauem Leuchten gebracht werden. *Banden, die mit Licht auf keine Weise erregt werden können, können also auch mit Kathodenstrahlen nicht erregt werden.* Man hat dann wohl den Fall, daß der betreffende Phosphor die Zentren dieser Bande überhaupt nicht enthält. Bei dem zum Vergleich herangezogenen BaSCu-Phosphor war die Bevorzugung der β-Bande auch noch vorhanden, wenn auch lange nicht so hervorspringend. *Kathodenstrahlen* der verwendeten Geschwindigkeiten *erregen* demnach *bei den Erdalkalisulfidkupferphosphoren die β-Bande bevorzugend, doch scheint diese Bevorzugung mit steigendem Atomgewicht des Erd-*

alkalis zu sinken. Nach der Erregung zeigte nur CaSBi ein stärkeres, mit Lichterregung verglichen freilich unansehnliches Nachleuchten der α-Bande. Da sich diese jedoch sehr stark selbst erregt, muß angenommen werden, daß die Lichtsummen in der Hauptsache aus tieferen Schichten stammen, die nur durch das Leuchten der obersten Schicht bei der Bestrahlung indirekt erregt wurden. Es ist damit aber noch nicht gesagt, daß langsame Kathodenstrahlen überhaupt keine Energieaufspeicherung bewirken können, doch ist die von ihnen durcherregte Schicht so dünn, daß sich die darin enthaltene Lichtsumme neben der aus tieferen Schichten stammenden der exakten Messung entzieht.

Zur *Ausmessung der relativen spektralen Intensitätsverteilung* innerhalb des sichtbaren Gebietes diente ein lichtstarkes Spektralphotometer. Zur Bestimmung der spektralen Intensitätsverteilung seiner Vergleichslichtquelle wurde zuerst die relative der Hefnerlampe ausgemessen. Nennen wir die wahre (bekannte) Intensität der Hefnerlampe H und ihre relative, auf das Photometervergleichslicht bezogene A, dann ist die wahre Intensität V des Vergleichslichtes $V = H/A$, die Angaben des Instrumentes sind mit den zu der betreffenden Wellenlängen gehörigen Werten von V zu multiplizieren. Es war dann nur im längerwelligen Gebiet ein Rest des von der Versuchsanordnung reflektierten Glühfadenlichtes abzuziehen, das nach Abschalten der Spannung P allein übrigblieb. So wurden folgende Banden ausgemessen: CaSCu V und VIII α, V und VIII β, SrSCu XII α sowie CaSBi XIII α. Dabei zeigte sich, daß, was die Verteilung der Energie innerhalb der einzelnen Banden anlangt, *die Ergebnisse* innerhalb der Fehlergrenzen völlig *mit den Angaben von Hrn. Lenard und den Messungen von Hrn. Borissow* an anderen Banden[1]) *übereinstimmen.* Die Banden erschienen alle ziemlich symmetrisch. *Das Verhältnis der Banden zueinander* erwies sich freilich *ganz anders als bei Lichterregung.* Zum Vergleich wurde der CaSCu-Phosphor VIII, dessen Emission in großen Wellenlängenbereich ohne Unterbrechung auszumessen gelungen war, auch am Phosphoroskop bei Erregung mit der Quarzquecksilberlampe ausgemessen. Er zeigt charakteristisch das verschiedene Verhältnis von α- und β-Bande (Fig. 3).

1) P. Borissow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321. 1913.

Mit Hilfe des Spektralphotometers wurde auch die „*Albedo*" *der Phosphore* für das Licht ihrer Banden gemessen. Das von der leuchtenden Oberfläche nach unten emittierte Licht wird nämlich von den darunterliegenden Schichten teilweise absorbiert, der Bruchteil $a\ (= e^{-ks})$ aber diffus nach oben reflektiert. Um mit einheitlichem Absorptionskoeffizienten (k) rechnen zu können, muß man demnach die Phosphorschichten auf dem Heizblech so dick machen, daß der Einfluß der Unterlage vernachlässigbar wird. Die Bestimmung von a wurde

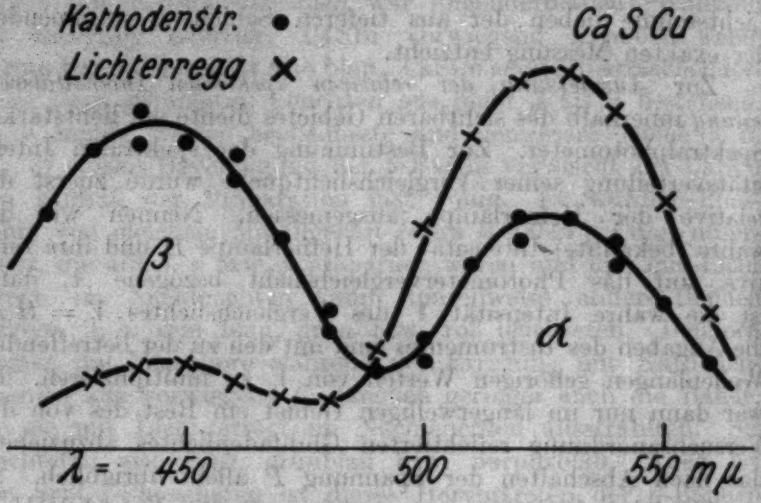


Fig. 3

vorgenommen durch Vergleich mit einer durch eine dicke ebene Schicht von Bleiweiß diffus reflektierten Lichtmenge. Solche Schichten von Bleiweiß oder z. B. auch Calciumcarbonat lassen nur einen unter der Grenze der Versuchsfehler liegenden Bruchteil des auffallenden Lichtes durch, absorbieren im sichtbaren Gebiet praktisch nichts und reflektieren diffus mit genügender Genauigkeit nach dem Lambertschen Gesetz. Ihre Albedo sei im sichtbaren Gebiet gleich 1. Die Albedo verschiedener Phosphore betrug demnach für:

CaSCuα I: 0,98; V: 0,96; VII: 0,95; VIII: 0,97;
CaSCuβ I: 0,95; V: 0,86; VII: 0,84; VIII: 0,86;
SrSCuα XI: 0,98; XII: 0,96;
CaSBiα XIII: 0,86 bzw. 0,87 (siehe unten).

Dabei wurden die Präparate mit dem weißen Licht einer Glühlampe beleuchtet. Die Albedo von XIII wurde in Rücksicht auf sein Momentanleuchten vorsichtshalber auch unter Verwendung nachgeahmten Bandenlichtes gemessen, wobei

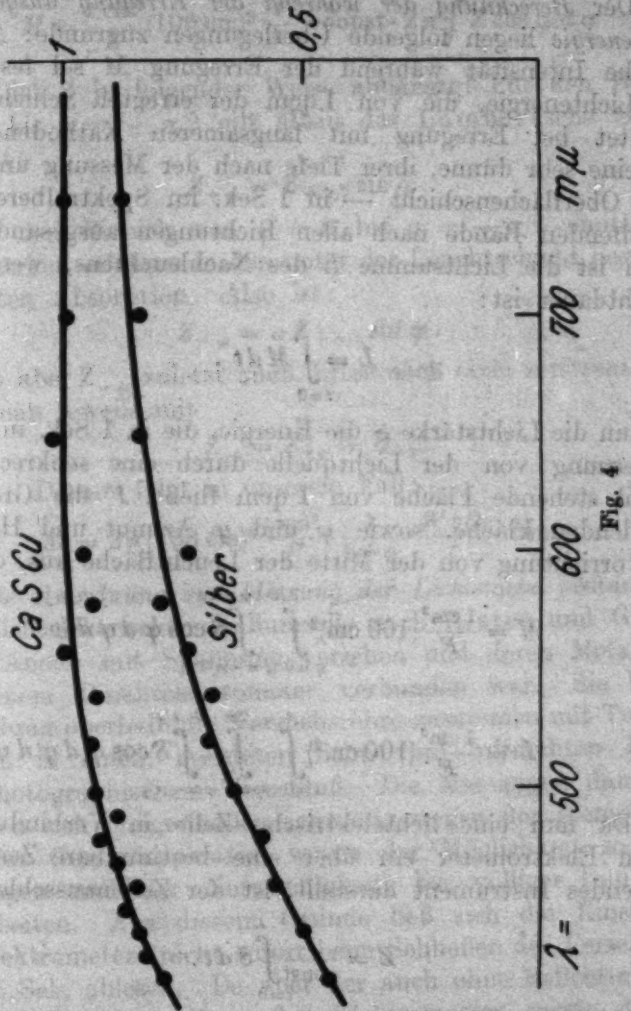


Fig. 4

dann die Verhältnisse denen in der Versuchsröhre glichen. (Über sie Herstellung künstlichen Bandenlichtes siehe weiter unten.) So ergab sich der Wert 0,87. Der Phosphor VII (CaSCu) wurde zur näheren Beschreibung der Verhältnisse im ganzen sichtbaren Gebiet ausgemessen (Fig. 4) und

mit elektrolytisch mattweiß niedergeschlagenem Silber verglichen.

3. Anordnung zur Messung der Lichtenergie

Der *Berechnung der während der Erregung ausgesandten Lichtenergie* liegen folgende Überlegungen zugrunde: Als spezifische Intensität während der Erregung M sei festgesetzt die Lichtenergie, die von 1 qcm der erregten Schicht — es leuchtet bei Erregung mit langsameren Kathodenstrahlen nur eine sehr dünne, ihrer Tiefe nach der Messung unzugängliche Oberflächenschicht — in 1 Sek. im Spektralbereich der betreffenden Bande nach allen Richtungen ausgesandt wird. Dann ist die Lichtsumme L des Nachleuchtens, wenn t die Leuchtdauer ist:

$$L = \int_{t=0}^{t} M\,dt\,.$$

Ist nun die Lichtstärke S die Energie, die in 1 Sek. in 100 cm Entfernung von der Lichtquelle durch eine senkrecht zum Strahl stehende Fläche von 1 qcm fließt, F die Größe der strahlenden Fläche, sowie ψ und φ Azimut und Höhe der Meßvorrichtung von der Mitte der Leuchtfläche aus, dann ist

$$M = \frac{1\,\mathrm{cm}^2}{F}(100\,\mathrm{cm})^2 \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{+\pi/2} S \cos\varphi\, d\varphi\, d\psi$$

und

$$L = \frac{1\,\mathrm{cm}^2}{F}(100\,\mathrm{cm}^2) \int_{t=0}^{t} \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\varphi=-\pi/2}^{+\pi/2} S \cos\varphi\, d\varphi\, d\psi\, dt\,.$$

Da nun eine lichtelektrische Zelle in Verbindung mit einem Elektrometer ein über eine bestimmbare Zeit intergrierendes Instrument darstellt, ist der Zellenausschlag:

$$Z = \frac{1}{\mathrm{const}} \int_{t=0}^{t} S\,dt\,.$$

Dabei berücksichtigt const die jeweilige Empfindlichkeit der Zelle (vgl. weiter unten). Hält man die Intensität des Leuchtens während der Erregung konstant, wie im vorliegenden Falle, dann ist:

$$M = \frac{Z}{t} \cdot \mathrm{const}\,.$$

Lassen wir die Richtung der Normalen auf die leuchtende Fläche F mit der Richtung $\varphi = \pm \pi/2$ zusammenfallen, dann ist Z von ψ unabhängig. Dann ist:

$$M = \frac{1\,\mathrm{cm}^2}{F}(100\,\mathrm{cm})^2 \frac{1}{t} \cdot \mathrm{const} \cdot 2\pi \int_{\varphi=-\pi/2}^{+\pi/2} Z \cos\varphi \, d\varphi \,.$$

Von φ ist Z in folgender Weise abhängig: Für den Bereich $\varphi = 0$ bis $\varphi = +\pi/2$ gilt allein das Lambertsche Gesetz. Also ist:

$$Z_{+\varphi} = Z_{+\pi/2} \sin\varphi \,.$$

Die in den Bereich von $\varphi = 0$ bis $\varphi = -\pi/2$ emittierten Lichtstärken erfahren in den unter der Leuchtschicht liegenden Schichten Absorption. Also ist:

$$Z_{-\varphi} = a Z_{+\pi/2} \sin\varphi \,.$$

Da aber $Z_{-\varphi}$ zuletzt auch diffus nach oben zerstreut wird, kann man jeweils mit

$$Z'_{\varphi} = Z_{+\varphi} + Z_{-\varphi}$$

messen. Daraus folgt in unserem Fall:

$$M = 2\pi(100\,\mathrm{cm})^2 \frac{1\,\mathrm{cm}^2}{F} \cdot \frac{1}{1+a} \cdot \frac{Z'\pi/2}{t} \cdot \mathrm{const.}$$

Die Anordnung zur Messung der Lichtstärke bestand aus einer lichtelektrischen Kaliumzelle nach Elster und Geitel, deren Anode mit Spannung versehen und deren Metallbelag mit einem Binantelektrometer verbunden war. Sie befand sich schräg oberhalb der Versuchsröhre zusammen mit Trockengefäßen in einem geerdeten licht- und luftdichten Kasten mit photographischem Verschluß. Die Messungen damit gestalteten sich einigermaßen schwierig wegen der Kompliziertheit des Gesamtapparates, wegen der Möglichkeit so vieler Störungen und der Notwendigkeit, bei völliger Dunkelheit zu arbeiten. Aus diesem Grunde ließ sich die Einstellung des Elektrometers nicht sofort beim Schließen des Verschlusses nach t Sek, ablesen. Da aber der auch ohne Belichtung fast immer vorhandene Gang des Elektrometers, sowie der nie völlig vermeidbare Isolationsverlust die Elektrometernadel nicht völlig stillstehen ließen, mußte die richtige Einstellung E der Nadel nach t sec aus der Einstellung E' nach weiteren t' Sek, und der Einstellung E'' nach $2\,t'$ Sek. ermittelt werden. Von ihr ist abzuziehen die Ruhelage R und der gesamte Gang G.

Dazu zu addieren ist der Gesamtisolationsverlust während der Zeit t. Wenn V die in der Zeiteinheit zu Verlust gehende Elektrizitätsmenge ist, läßt sich jener bei der Konstanz des Leuchtens während der Erregung aus dem sekundlichen Verlust V_t nach t Sek. ermitteln. Er ist:

$$\int_{t=0}^{t} V\,dt = \frac{1}{2} V_t \cdot t = \frac{E' - E''}{2t'} \cdot t.$$

Daraus ergibt sich der Ausschlag zu:

$$A = 2E' - E'' + \frac{E' - E''}{2t'} \cdot t - R - G.$$

Da aber von diesem Ausschlag A der Ausschlag A_0 abzuziehen ist, den das reflektierte Glühfadenlicht allein hervorruft, muß letzterer unter den gleichen Bedingungen und in den gleichen Zeiten unmittelbar davor oder danach gemessen werden. Es ist dann:

$$A_0 = 2E_0' - E_0'' + \frac{E_0' - E_0''}{2t'} \cdot t - R - G.$$

Daraus folgt:

$$\frac{Z'}{t} = (E' - E_0')\left(\frac{2}{t} + \frac{1}{2t'}\right) - (E'' - E_0'')\left(\frac{1}{t} + \frac{1}{2t'}\right).$$

Die Messung von t und t' geschah durch Abzählen nach den Schlägen des Metronoms.

Dazu kommen noch folgende *Konstanten der Anordnung*: Wegen der schrägen Lage der Zelle konnte nicht $Z'_{\pi/2}$, sondern nur Z'_φ gemessen werden; φ war 58°. Daraus berechnet sich der zu Z'_φ kommende Faktor f_1 zu 1,18. Da aber im Verhältnis zu ihrem Abstand von der Lichtquelle die Breite der Zellenverschlußöffnung nicht vernachlässigbar ist, könnte dies gegebenenfalls zu einem falschen Ergebnis führen. Es wurde deshalb ein gespannter, elektrisch unter Kontrolle geglühter Platindraht, der ja als Lichtquelle in der Ebene, die ihn enthält, auch nach dem cosin-Gesetz strahlt, einerseits senkrecht zur Meßrichtung, anderseits in die Lage des Phosphors gestellt und die dabei in gleichen Zeiten erhaltenen Elektrometerausschläge miteinander verglichen. So berechnete sich f_1 zu 1,20. In Anbetracht dieser geringen Abweichung von der Berechnung aus sin φ wurde $f_1 = 1{,}2$ gesetzt. Zur Umrechnung des Ausschlages auf die Entfernung 100 cm wurde seine Abhängigkeit von der Entfernung der Lichtquelle bis zur Vorder-

front des Verschlusses mit einem genau kontrollierten 2-Voltglühlämpchen gemessen. Es ergab sich dabei, daß man, abgesehen von ganz geringen Entfernungen, mit dem Entfernungsquadrat rechnen kann, wenn man sich den lichtempfindlichen Teil der Zelle in der Achse der Verschlußblende 6 cm hinter dessen Vorderfront vereinigt denkt. Auf diese Weise ermittelte sich der Faktor f_2 zu 0,028. Der Verlust an der Glaswand der Röhre wurde mit Hilfe desselben Lämpchens, das dabei an der Stelle des Heizblechs angebracht war, mit und ohne darübergestülptem Glasgefäß gemessen. Es ergab sich so der Faktor f_3 zu 1,12. Demnach ist:

$$Z'_{\pi/2} = 0{,}0376\, Z'.$$

Die Empfindlichkeit der Zelle ist außer von der Wellenlänge des Lichtes abhängig von der Elektrometernadelspannung und der Anodenspannung der Zelle. Es wurden deshalb die Abhängigkeiten der Elektrometerausschläge bei Belichtung mit dem Kontrollämpchen von diesen Spannungen ermittelt. Eine Veränderung der Empfindlichkeit in der in Betracht kommenden Zeit konnte bei stets genügender Trocknung der Außenwand der Zelle nicht gefunden werden.

Zur Ermittlung des Absolutwertes der Empfindlichkeit der lichtelektrischen Zelle wurde das von Hrn. Lenard 1913 angegebene Verfahren eingeschlagen[1]), *Kopien der* zu messenden *Phosphorbanden* herzustellen und zwar von solcher Intensität, daß sie sich leicht mit der Thermosäule ausmessen lassen. Solche Kopien werden erhalten, indem man das intensive Licht einer (stets kontrollierten) Glühlampe (etwa 1500 Watt) durch geeignete, je nach der Bande auszuprobierende Farbstofflösungen oder andere farbige Medien filtriert. Auf Ausschaltung von Ultrarot (durch Wasser und Kupfersulfatlösung) ist dabei besonders zu achten. Es wurden in dieser Weise die Banden CaSCu β, CaSCu β', CaSCu β, SrSCu α und CaSBi α nachgeahmt. Das Zutreffen der Nachahmung wurde durch Ausmessung der spektralen Lichtverteilung mittels des Spektralphotometers geprüft.

Die Ausmessung der absoluten Lichtstärke der die Banden kopierenden Hilfslichtquellen geschah mit einer flächenförmigen

1) P. Lenard, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 4. A. 19. Abhandlung. 1913.

Thermosäule und einem Schleifengalvanometer[1]) in labiler Lage der Schleife mit Interferenzstreifenablesung im monochromatischen roten Licht bei starker Vergrößerung. Zum Vergleich wurden die Messungen mit einem Drehspulspiegelgalvanometer von $5\,\Omega$ Widerstand wiederholt. Der Berechnung zugrunde gelegt wurden nur die Angaben des Schleifengalvanometers, das sich rascher und unzweideutiger einstellte und auch genauer ablesen ließ. Die Messungen erfolgten in einem eigens für solche Zwecke eingebauten fensterlosen Kellerraum des Heidelberger Instituts. Sie wurden in verschiedenen Abständen vorgenommen und auf 100 cm umgerechnet. Dabei wurden die Entfernungen von der Lichtquelle der Glühbirne bis zur Vorderfläche der Thermosäule gemessen und wegen der Lichtbrechung in den Lichtfiltern verringert um:

$$\sum d\,\frac{n-1}{n},$$

wobei d die Dicke und n der Brechungsquotient der Schichten ist. Kontrollmessungen ergaben, daß so mit dem Entfernungsquadrat gerechnet werden kann. Geeicht wurde die Thermosäule mit der von Ångström absolut ausgewerteten Hefnerlampe mit zugehöriger Blende.[2]) Sie sendet in horizontaler Richtung durch 1 qcm in 100 cm Entfernung in 1 Sek. 896 erg. Die Thermosäule ergab folgende Ausschläge:

	Schleifengalvanometer		Drehspulgalvanometer	
	Skt.	erg	Skt.	erg
Hefnerlampe	134,0	= 896	188	= 896
CaSCu α	11,9	= 80	17	= 82
CaSCu α'	15,4	= 103	22	= 105
CaSCu β	2,3	= 15	3	= 14
SrSCu α	17,8	= 119	26	= 125
CaSCu α	2,8	= 19	4	= 19

Die hier angegebenen Werte sind Mittelwerte aus vielen Ablesungen, die erhalten wurden als Differenz zwischen den beiden Einstellungen, die sich nach Wenden des Stroms mit einer Wippe ergaben, und nach Abzug des analogen Ausschlags, der nach Vorschalten eines doppelten Metallschirms oder nach Abschalten der Lichtquelle — es wichen die Ergebnisse beider Verfahren nicht voneinander ab — noch übrigblieb.

1) H. Mechau, Physikal. Ztschr. **24**. S. 242. 1923.
2) K. Ångström, Wied. Ann. **67**. S. 633. 1899.

Bei der *Eichung der lichtelektrischen Zelle* war zu berücksichtigen, daß deren Empfindlichkeit die der Thermosäule bei weitem übertraf. Die Hilfslichtquellen mußten daher durch Aufstellung in größerer Entfernung (Abstand von der reduzierten Zelle 258 cm), durch rotierende Sektorenscheiben und durch eine in der erwähnten Arbeit von Hrn. Lenard beschriebene bewegte Lochscheibe abgeschwächt werden. Die Messungen wurden selbstverständlich bei Vorschaltung der während der Belichtung der Zelle durch den Phosphor zur Auswählung der betreffenden Bande verwendeten Gelatineblätter vorgenommen. So ergaben sich als Mittelwerte aus einer großen Zahl von Messungen mit verschiedenen Spannungen und Abschwächungsweisen z. B.:

	Nadelspannung Volt	Zellenspannung Volt	Abschwächung $\cdot 10^{-3}$	Ausschlag Skt./sec
CaSCu α	20	10	1,45	0,630
„	50,5	100	0,079	0,320
CaSCu α′	20	10	1,44	0,775
„	50,5	100	0,079	0,400
CaSCu β	20	10	1,45	0,205
„	50,5	100	0,079	0,105
SrSCu α	20	10	1,44	0,775
„	50,5	100	0,079	0,390
CaSBi α	20	10	1,45	0,245
„	50,5	100	0,079	0,120

Die Absolutempfindlichkeiten der Zelle für die einzelnen Banden berechnen sich daraus im Mittel wie folgt:

	Nadelspannung Volt	Zellenspannung Volt	Empfindlichkeit erg/Skt.
CaSCu α	20	10	0,185
„	50,5	100	0,0200
CaSCu β	20	10	0,103
„	50,5	100	0,0112
SrSCu α	20	10	0,224
„	50,5	100	0,0242
CaSBi α	20	10	0,114
„	50,5	100	0,0125

Für andere Hilfsspannungen wurde die Empfindlichkeit rechnerisch ermittelt.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde zunächst die *Abhängigkeit der spezifischen Leuchtintensität M* während der Erregung *von der Elektronendichte J* gemessen. Es ergab sich, daß bei gleichbleibender Spannung *die Leuchtintensität* aller untersuchten Banden mit großer Genauigkeit und in sehr weitem Bereich *der Kathodenstrahldichte direkt proportional* ist, ein Ergebnis, das für geringere Elektronenmengen auf anderem Wege von Hrn. Lenard schon 1903 ge-

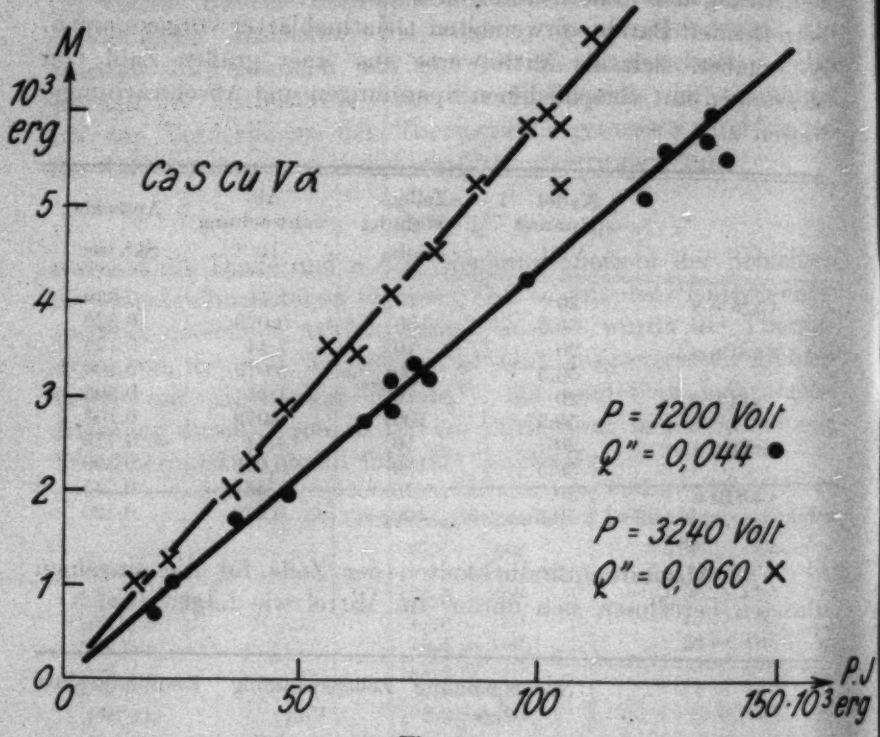


Fig. 5

funden worden war. In den Kurven (Fig. 5 und 6) sind die mit der erreichbaren Genauigkeit gemessenen Werte angegeben. Es wurden jedoch gelegentlich noch ganz erheblich größere Intensitäten beobachtet, die sich aber wegen der störenden Erwärmung der Präparate nicht exakt messen ließen. *Eine obere Grenze der Erregbarkeit konnte nicht gefunden werden.* Die ermittelte Proportionalitätskonstante — der technische Ökonomiequotient Q'' der Phosphoreszenz bei Erregung mit Kathoden-

strahlen der betreffenden Voltgeschwindigkeit — erreichte jedoch nicht die nach den älteren Angaben von Hrn. Lenard erwartete Höhe. Er betrug für die α-Bande von CaSBi (XIII) von 0,00024 g Bi/gr bei 1200 Volt beschleunigender Spannung (P) 0,11. Für andere Phosphore war er noch geringer. Für CaSCu α (V) betrug er bei 1200 Volt 0,044 und bei 3240 Volt 0,060 (Fig. 5); für CaSCu β eines Präparats von 0,00048 g Cu/g (III) 0,050 und eines von 0,00067 g Cu/g (V) 0,084 (Fig. 6).

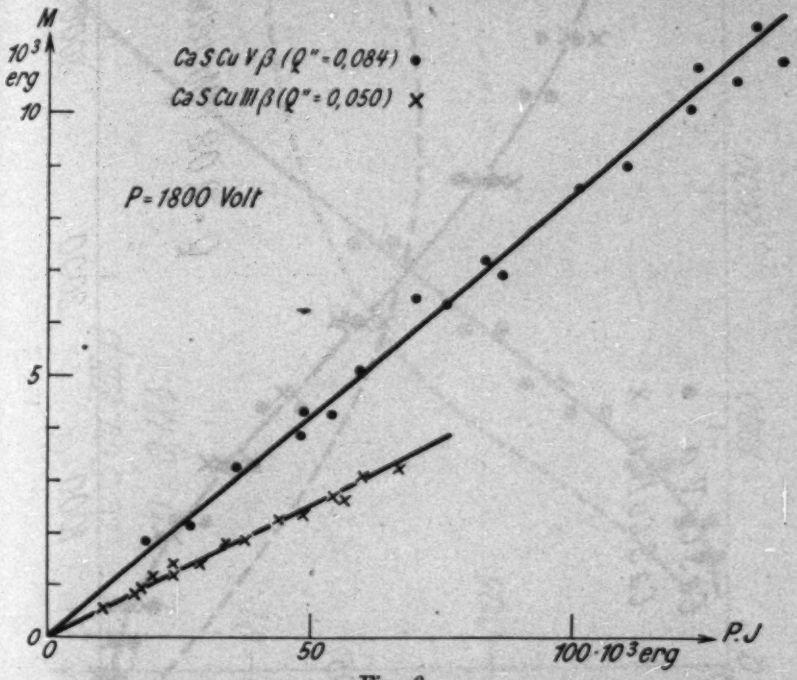


Fig. 6

Bei der Messung der *Abhängigkeit der spezifischen Leuchtintensität M von der* die Elektronen *beschleunigenden Spannung P* ließ sich die Elektronendichte J natürlich nicht konstant halten. Es wurden deshalb die direkten Ergebnisse Z'/t jeweils durch J dividiert. So ergaben sich die in den Kurven (Figg. 7—10) dargestellten Funktionen.

Man sieht, daß der von Hrn. Lenard mit damals erreichter Genauigkeit festgestellte Verlauf[1]) im groben bei allen unter-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 466 u. 473. 1903. Vgl. auch Quantitatives über Kathodenstrahlen (Heidelb. 1925. S. 84 (Note).

suchten Phosphorbanden vorhanden ist, nämlich sehr geringe Intensität bei kleinen Geschwindigkeiten, alsdann nahe linearer Anstieg der Intensität mit wachsender Geschwindigkeit, schließlich Zurückbleiben der Intensität bei sehr großen Geschwindig-

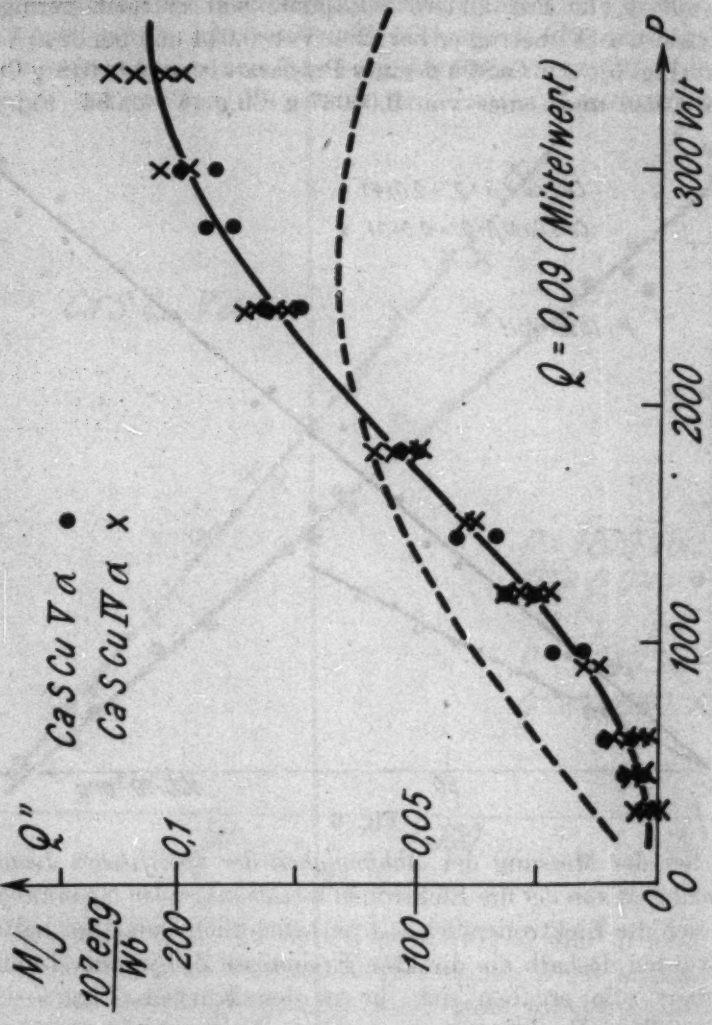


Fig. 7

keiten. Der Übergang von den sehr kleinen Intensitäten zum linearen Anstieg erfolgt jedoch *nicht plötzlich, sondern mehr oder weniger allmählich*, so daß eine scharf bestimmte Schwellengeschwindigkeit, unterhalb welcher die Intensität bei jeder Elektronendichte verschwände, nicht angebbar ist. Man kann

auch mit sehr kleinen Geschwindigkeiten Phosphore zur Not noch erregen.[1]) Für ein gewisses Geschwindigkeitsbereich ist der Anstieg so nahe linear, daß die von Hrn. Lenard angegebene Gleichung $M/J = \text{konst.}\,(P - P)$, wo P_0 die Schwellen-

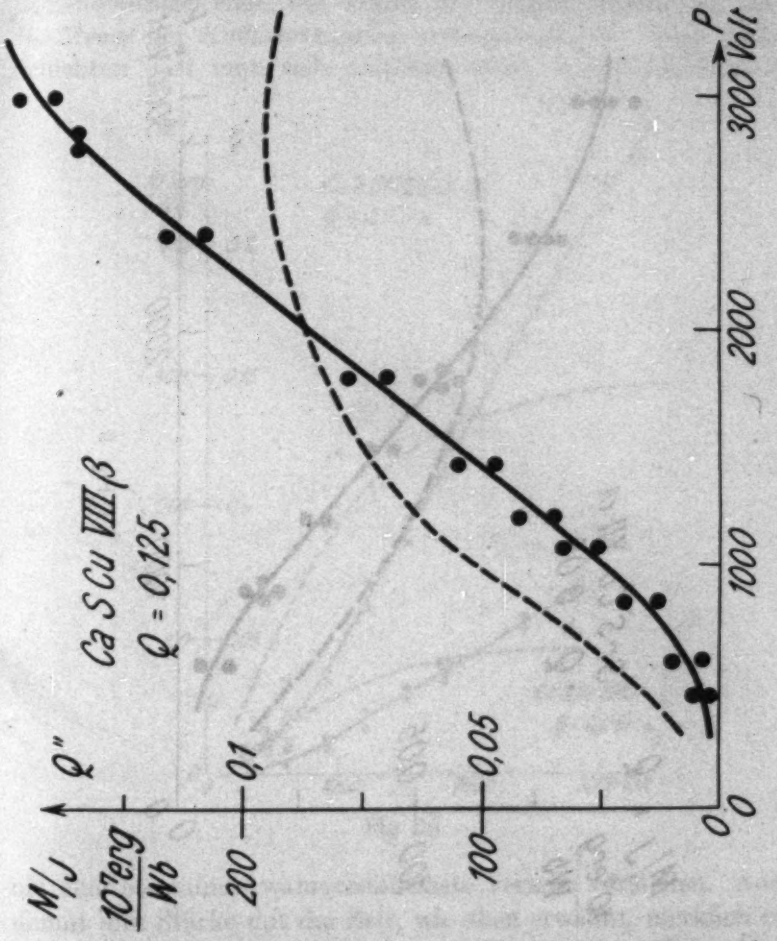


Fig. 8

geschwindigkeit bedeutet, gut anwendbar ist. Der lineare Anstieg bedeutet, daß die ausgesandte Lichtenergie dem Überschuß der Kathodenstrahlenergie über Schwellenenergie proportional ist.

Für die Beurteilung der Ursachen des anfangs verzögerten Verlaufes ist es von Bedeutung, daß bei guten und ganz frischen

1) Vgl. auch P. Lenard, a. a. O. S. 466. 1903.

Präparaten der geradlinige Anstieg mitunter schon bei recht geringen Spannungen einsetzt. Dieser Zustand läßt sich jedoch nie lange erhalten. Mit der Zeit, insbesondere bei längerer, starker Bestrahlung des Präparats mit Kathodenstrahlen ver-

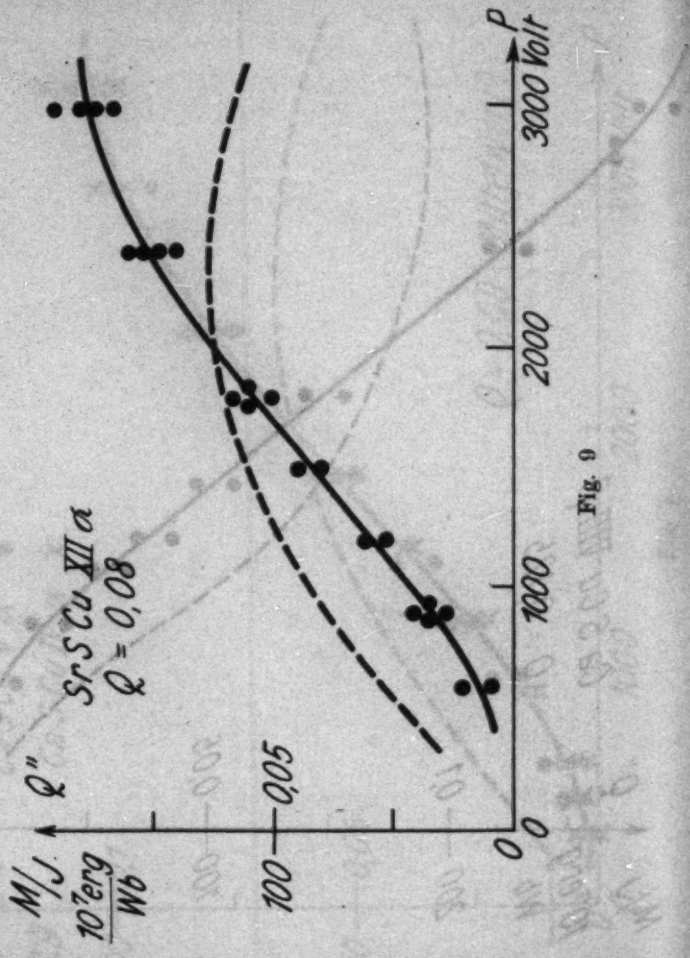


Fig. 9

schiebt sich das Gebiet des geradlinigen Anstiegs nach größeren Elektronengeschwindigkeiten, d. i. die Schwellengeschwindigkeit wächst, *ohne daß dadurch die dort gültige Proportionalitätskonstante verändert wird* (Figg. 11 und 12). Nach extrem langer und intensiver Bestrahlung konnte eine leichte Bräunung der Phosphore sowohl als auch der der Kathode gegenüberstehenden Metall- und Glasteile wohl durch verstäubtes Metall festgestellt

werden. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Hauptursache für den nichtproportionalen Anstieg der Leuchtintensität bei geringen Spannungen diese über der leuchtfähigen Schicht des Phosphors gelagerten, freilich sehr dünnen *Oberflächenschichten* sind, *die sowohl die Geschwindigkeit als auch die Menge der Kathodenstrahlen verringern.*[1]) Die Dicke dieser Schichten darf man sich natürlich nicht einheitlich, sondern

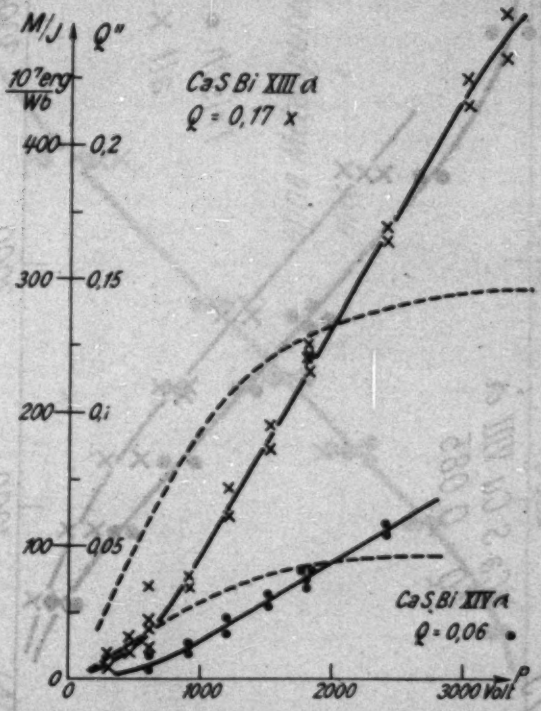


Fig. 10

um eine bestimmte wahrscheinlichste verteilt vorstellen. Auch nimmt ihre Stärke mit der Zeit, wie oben erwähnt, merklich zu.

Bei höheren Spannungen zeigten vor allem die grünen Banden (CaSCu α und SrSCu α) ein schnelles Zurückbleiben der Intensität vom proportionalen Anstieg.

---

1) Diese Ursache wurde bereits 1909 von den Hrn. P. Lenard u. S. Saeland (Ann. d. Phys. 28. S. 484) erkannt und beschrieben; es geht aus dem dortigen hervor, daß auch Verwitterungsschichten an der Oberfläche in gleichem Sinne wirken.

Der in dem Bereich von etwa 1000—2500 Volt gültige Proportionalitätsfaktor, der maximale Differentialquotient der durch die Kathodenstrahldichte J dividierten Leuchtintensität M nach der Voltgeschwindigkeit der erregenden Elektronen ist

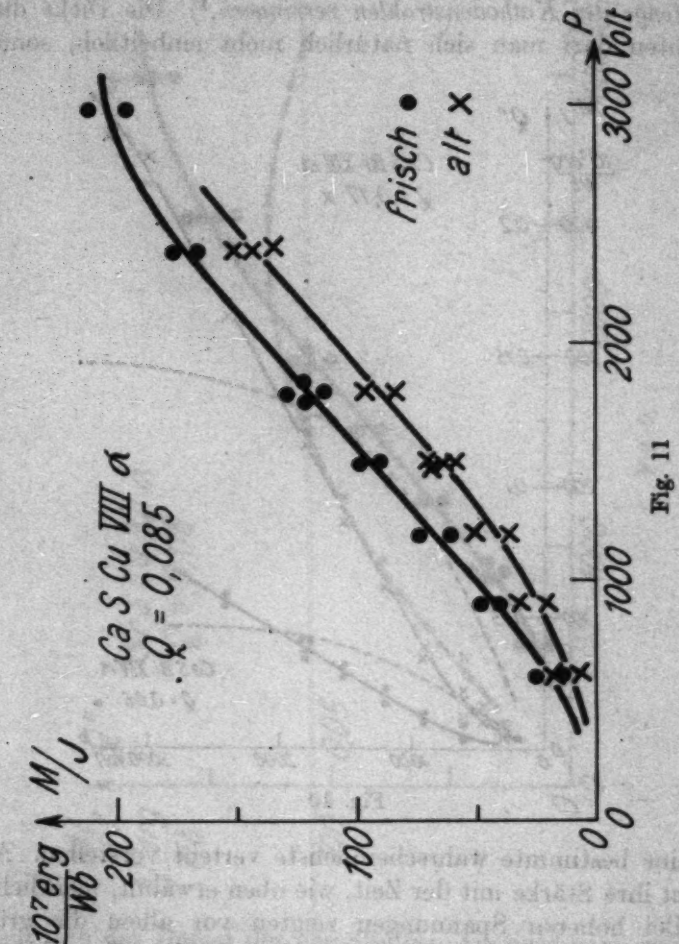


Fig. 11

der wahre Ökonomiequotient Q der Phosphore für Erregung mit Kathodenstrahlen. Er ist nicht identisch mit dem von Hrn. Lenard 1914 definierten und bei Lichterregung gemessenen Ökonomie*koeffizienten*, der der Quotient der abgegebenen Lichtenergie durch die in den Zentren erregend absorbierten Energie

ist.[1]) Letztere läßt sich bei Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen wegen der außerordentlich geringen Dicke der leuchtenden Schicht nicht messen. Q erwies sich nach den vorliegenden Messungen sehr viel geringer als die von Hrn. Lenard 1908

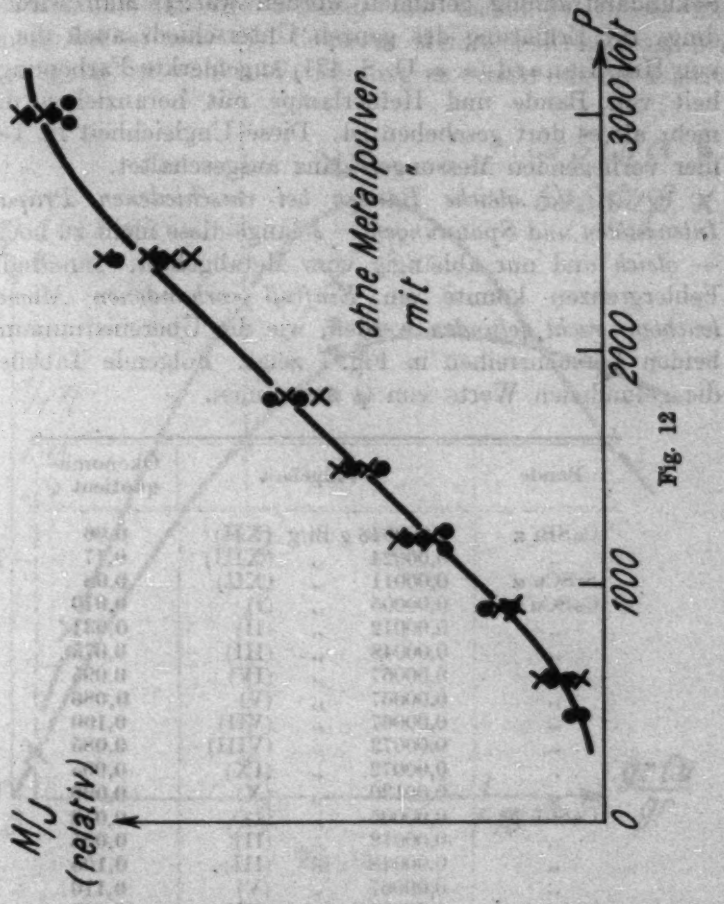


Fig. 12

bei der CaSBi α-Bande nahe = 1 geschätzte Ökonomie[2]); sie ergab sich beim normalen Phosphor dieser Bande nur zu 0,17. Zum Verständnis dieses großen Unterschiedes sei bemerkt, daß Hr. Lenard die Messung der Elektronenmenge damals so vorgenommen hatte, daß er den Phosphor selbst mit dem Elektro-

1) P. Lenard, „Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosph." Heidelberg, Winter 1914. S. 63.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 471. 1903.

meter verband. Dieses an sich nächstliegende Verfahren wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit als nicht mehr einwandfrei durch das eingangs beschriebene, freilich viel umständlichere ersetzt, nachdem inzwischen die bei den Phosphoren starke Sekundärstrahlung gefunden worden war.[1]) Man wird allerdings zur Erklärung des ganzen Unterschieds auch die schon von Hrn. Lenard (a. a. O. S. 471) angemerkte Farbenungleichheit von Bande und Hefnerlampe mit heranziehen dürfen, mehr als es dort geschehen ist. Diese Ungleichheit ist bei den hier vorliegenden Messungen ganz ausgeschaltet.

Q ist für gleiche Banden bei verschiedenen Präparaten, Intensitäten und Spannungen — solange diese nicht zu hoch sind — *gleich* und nur abhängig vom Metallgehalt. Innerhalb der Fehlergrenzen konnte ein *Einfluß vorhandenen Momentanleuchtens nicht gefunden* werden, wie die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen in Fig. 7 zeigt. Folgende Tabelle faßt die gefundenen Werte von Q zusammen.

Bande	Metallgehalt			Ökonomiequotient Q
CaSBi α	0,000048 g	Bi/g	(XII)	0,06
„	0,00024	„	(XIII)	0,17
SrSCu α	0,00011	„	(XII)	0,08
CaSCu α	0,00005	„	(I)	0,010
„	0,00012	„	(II)	0,031
„	0,00048	„	(III)	0,075
„	0,00067	„	(IV)	0,095
„	0,00067	„	(V)	0,086
„	0,00067	„	(VII)	0,100
„	0,00072	„	(VIII)	0,085
„	0,00072	„	(IX)	0,095
„	0,00130	„	(X)	0,090
CaSCu β	0,00005	„	(I)	0,010
„	0,00012	„	(II)	0,035
„	0,00048	„	(III)	0,105
„	0,00067	„	(V)	0,110
„	0,00067	„	(VII)	0,135
„	0,00072	„	(VIII)	0,125
„	0,00072	„	(IX)	0,135
„	0,00130	„	(X)	0,075

Daraus ergeben sich etwa die in den Kurven Fig. 13 dargestellten Funktionen. Die Intensität des Leuchtens der Phosphore während der Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. S. 485. 1904.

steigt demnach mit steigendem Metallgehalt der Präparate länger an, als die Lichtsumme des Nachleuchtens bei Lichterregung, doch sinkt sie beim Anwachsen des Metallgehalts über etwa $^1/_{1000}$ des Gesamtgewichts ebenfalls rasch wieder ab. Der Umstand, daß die α-Bande des CaSCu-Phosphors ihr Optimum bei so sehr viel höherem Metallgehalt hat, als bei Lichterregung, ist wohl in Verbindung zu setzen mit der relativ

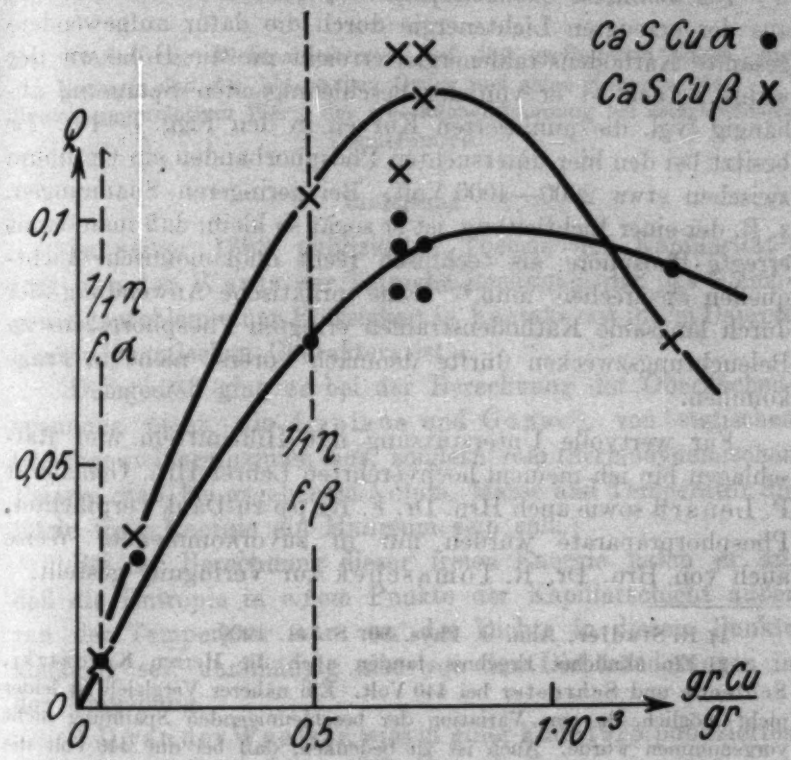


Fig. 13

geringen Erregbarkeit von α durch Kathodenstrahlen. Die aber auch bei β merkliche Verschiebung des optimalen Metallgehalts nach größeren Mengen scheint anzudeuten, daß für die Erregung mit den hier benutzten langsamen Kathodenstrahlen *vorzugsweise Zentren kleiner Dauer wirksam* sind. Es wäre demnach die Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen kurzdauernder *d*-Erregung durch Licht gleichzusetzen, während die Erregung durch schnelle Kathodenstrahlen, wie Hr. Stadler

gefunden hat[1]), der *u*-Erregung durch (kurzwelliges) Licht gleich ist.

Andere Versuchsergebnisse, wie sie sich aus der spektralen Beobachtung der Phosphore ergeben (Verhalten während und nach der Erregung, Bandenbevorzugung durch Kathodenstrahlen, Albedo), sind bereits im Abschnitt 2 (S. 1055—1060) besprochen.

Der technische Ökonomiequotient Q'', das heißt der Quotient aus der erzeugten Lichtenergie durch die dafür aufgewendete gesamte Kathodenstrahlenergie, erreicht nie die Höhe wie der wahre. Auch ist er von der beschleunigenden Spannung abhängig (vgl. die punktierten Kurven in den Figg. 7—10). Er besitzt bei den hier untersuchten Phosphorbanden ein Optimum zwischen etwa 2000—4000 Volt. Bei geringeren Spannungen, z. B. der einer Lichtleitung, ist er sogar so klein, daß man damit erregte Phosphore als technisch recht unökonomische Lichtquellen ansprechen muß.[2]) Eine praktische Anwendung der durch langsame Kathodenstrahlen erregten Phosphoreszenz zu Beleuchtungszwecken dürfte demnach vorerst nicht in Frage kommen.

Für wertvolle Unterstützung mit Hilfsmitteln und Ratschlägen bin ich meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat P. Lenard sowie auch Hrn. Dr. F. Rupp zu Dank verpflichtet. Phosphorpräparate wurden mir in zuvorkommender Weise auch von Hrn. Dr. R. Tomaschek zur Verfügung gestellt.

1) R. Stadler, Ann. d. Phys. **80**. S. 741. 1926.

2) Ein ähnliches Ergebnis fanden auch die Herren Kordatzki, Schleede und Schroeter bei 440 Volt. Ein näherer Vergleich ist leider nicht möglich, da eine Variation der beschleunigenden Spannung nicht vorgenommen wurde. Auch ist zu bedenken, daß bei nur 440 Volt die Fehlergrenze verhältnismäßig sehr hoch liegt.

(Eingegangen am 11. März 1927)

4. *Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Kapillarität;* *von J. W. Dekker*

Der Einfluß der Dichteableitungen auf den verfügbaren Raum, die Entropie und den kinetischen Druck und seine Konsequenzen. Berechnung relativer Werte der Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen.

Einleitung

In seiner 1893 publizierten Theorie der Kapillarität[1]) trug van der Waals der Tatsache Rechnung, daß das Gleichgewichtsproblem einer Flüssigkeit in Kontakt mit ihrem Dampfe thermodynamischen Charakters ist.

Demgemäß ging er bei der Berechnung der Oberflächenspannung nicht, wie Laplace und Gauss[2]), von statischen Gleichgewichtsprinzipien aus, sondern vom thermodynamischen Prinzip, daß bei gegebenem Volum, Masse und Temperatur die totale freie Energie ein Minimum sein soll.

Bei der Berechnung dieser freien Energie nahm er an, daß die Entropie in einem Punkte der Kapillarschicht außer von der Temperatur nur von der Dichte in diesem Punkte abhängig sei; unabhängig also von den Dichteänderungen in der Umgebung.

J. D. van der Waals jr. wies in einer Ende 1925 publizierten Abhandlung[3]) darauf hin, daß diese Auffassung unrichtig ist.

1) J. D. van der Waals, Thermodyn. Theor. d. Kap., Verhandl. Kon. Ak. Amsterdam Teil I Nr. 8 (1893); deutsch: Ztschr. f. Phys. Chem. 13 S. 657. 1894.

2) Laplace, Théorie de l'action cap.; supplém. au livre X de la mécanique céleste Oeuvres 4. Gauss, Princ. gener. theor. fig. fluid. in statu aequil., Werke 5; deutsch in Ostw. Klass. 135. Weitere Literatur findet man im Art. über Kapill. von Minkowski, Enz. d. Math. Wiss. V. 9.

3) J. D. van der Waals jr., Versl. Kon. Ak. Amst. XXXIV. S. 896. 1925. Geiger und Scheel's Handb. d. Phys. Bd. 10. §§ 77 und 78.

Die Entropie hängt nämlich zusammen mit dem für einen Molekülmittelpunkt verfügbaren Raum in einem Raumelemente an der betreffenden Stelle, und dieser verfügbare Raum ist nicht nur von der dort herrschenden Dichte, aber (bei horizontaler Stellung der Kapillarschicht) auch von den Ableitungen der Dichte nach der Höhe abhängig. van der Waals jr. berechnete nun in erster Annäherung diesen Einfluß der Dichteableitungen auf den verfügbaren Raum, und leitete aus dem für letzteren gefundenen Ausdruck eine verbesserte Form für die Differentialgleichung her, die im Zustande des Gleichgewichtes die Dichteverteilung beherrscht. Indem er hierbei mittels des Boltzmannschen Raumverteilungsgesetzes direkt vom verfügbaren Raume auf die Gleichgewichtsbedingung schloß, brauchte er die Entropie nicht zu berechnen.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung ist aber doch, wie wir unten sehen werden, die Kenntnis der Entropie notwendig.

Ich will nun in dieser Arbeit die Rechnungen weiter durchführen, und nach Herleitung der Formel für die Oberflächenspannung vornehmlich das Auge richten auf die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur.

Die Untersuchung dieser Temperaturabhängigkeit scheint mir das wichtigste Mittel zur Prüfung der Grundlagen einer Kapillaritätstheorie.

Wegen unserer Unbekanntheit mit dem Attraktionsgesetz der Moleküle ist es nämlich nicht möglich, die absolute Größe der Oberflächenspannung vorherzusagen. Man muß sich also mit dem Vergleich relativer Werte begnügen. Man kann nun versuchen, das Verhältnis zwischen den Oberflächenspannungen verschiedener Substanzen, oder dasjenige zwischen den Oberflächenspannungen einer einzigen Substanz bei verschiedenen Temperaturen theoretisch zu bestimmen.

Ersteres läßt sich, wie u. a. Eötvös[1]) zeigte, mittels des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände machen, mit dem man ohne nähere Betrachtungen über die intermolekularen Kräfte und die Dichtigkeitsänderung in der Übergangsschicht zum

1) R. Eötvös, Oberflächenspannung und Molekularvolumen. Wied. Ann. 27. 1886.

Zweck gelangt. Jede Theorie, deren Voraussetzungen mit dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände im Einklang sind, in der man sich also die verschiedenen Substanzen als mechanisch ähnliche Systeme denkt, muß also in dieser Hinsicht zum richtigen Resultate führen.

Zur Prüfung der Richtigkeit der näheren Hypothesen über diese mechanischen Systeme ist man aber auf das Studium des Temperatureinflusses angewiesen.

Bei der Berechnung dieses Temperatureinflusses habe ich die darauf bezüglichen Rechnungen von van der Waals jr. beträchtlich erweitert. Während letzterer sich nämlich auf die unmittelbare Umgebung der kritischen Temperatur beschränkt, berechnete ich auch die relativen Werte der Oberflächenspannung bei einigen niedrigeren Temperaturen. Ich meine, daß dieses zur richtigen Schätzung des Wertes der van der Waalsschen Theorie, auch abgesehen von der in dieser Schrift daran anzubringenden Korrektionen, nicht ohne Wichtigkeit ist.

Bevor wir zur Entwicklung der korrigierten Theorie übergehen, müssen wir als Grundlage für jene die ursprüngliche nochmals kurz auseinandersetzen. Wir werden hierdurch zugleich Gelegenheit haben, zu zeigen, daß die von van der Waals abgeleitete Formel für die Oberflächenspannung unabhängig ist von der Zustandsgleichung für die homogene Substanz. Van der Waals zeigte dieses nur für seinen Ausdruck für die Gleichgewichtsbedingung. Dieser Punkt ist für uns von Interesse, weil wir später bei der Berechnung von Werten der Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen außer der van der Waalsschen Zustandsgleichung auch noch eine andere in Betracht ziehen wollen. Schließlich werden wir uns ein Urteil darüber formen können, bis wie weit unter der kritischen Temperatur die Herleitung der von van der Waals gegebenen Annäherungsformel für die Temperaturabhängigkeit gültig ist.

Kapitel I

Die Theorie von van der Waals

Wir denken uns in einem geschlossenen, vertikal zylindrischen Gefäß eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem

Dampf. Flüssigkeit und Dampf sind geschieden durch eine horizontale Übergangsschicht von stetig veränderlicher Dichte, die wir die Kapillarschicht nennen. Der Einfluß der Schwerkraft wird vernachlässigt. Die von einem willkürlichen Niveau zu rechnende Cartesische Koordinate senkrecht auf der Kapillarschicht nennen wir z. Bezeichnen wir die Dichte mit ϱ, das spezifische Volum mit v, die absolute Temperatur mit T. Es sei die Energie pro Masseneinheit in einem willkürlichen Punkt ε; den Wert der Energie als Dichtefunktion, d. h. den Wert, den die Energie in einem Punkte der Kapillarschicht haben würde, wenn in der Umgebung dieses Punktes die Dichte überall denselben Wert hätte, wie in dem Punkt selbst, wollen wir mit $\varepsilon(\varrho)$ bezeichnen. Ähnlich definieren wir die Entropie η und die Größe $\eta(\varrho)$.

Die freie Energie $\psi = \varepsilon - T\eta$; $\psi(\varrho) = \varepsilon(\varrho) - T\eta(\varrho)$.

Im Gleichgewichtszustand muß nun bei gegebener Temperatur die Dichtigkeitsverteilung so sein, daß die totale freie Energie ein Minimum sei. Dann muß aber ϱ eine solche Funktion von z sein, daß

$$\int \varrho\, \psi\, dz = \text{min.},$$

während die Gesamtmenge der Substanz gegeben ist, und also der Nebenbedingung

$$\int \varrho\, dz = c$$

genügt werden muß.

Wie bekannt, kann man der Nebenbedingung Rechnung tragen, indem man

$$\int (\varrho\, \psi - \mu_1\, \varrho) dz = \text{min.}$$

setzt; für einen näher zu bestimmenden Wert der Konstante μ_1 stimmt die Lösung dieser Gleichung mit der des ursprünglichen Problems überein.

Nun zeigt uns van der Waals, daß mit großer Annäherung

$$\varepsilon = \varepsilon(\varrho) - \frac{c_2}{2}\varrho'' \ldots \left(\varrho'' \equiv \frac{d^2\varrho}{dz^2}\right);$$

weiter setzt er voraus, daß

$$\eta = \eta(\varrho).^{1})$$

1) Im nächsten Kapitel kommen wir näher auf diese Voraussetzung, die bei näherer Betrachtung sich als unrichtig erweist, zurück.

Dann wird

$$\psi = \psi(\varrho) - \frac{c_2}{2}\varrho'', \tag{I}$$

und die Gleichgewichtsbedingung:

$$\int \left\{ \varrho\,\psi(\varrho) - \mu_1\,\varrho - \frac{c_2}{2}\,\varrho\,\varrho'' \right\} dz = \text{min.}$$

Nach der Variationsrechnung muß, damit das Integral

$$\int_{z_0}^{z_1} f(z, \varrho, \varrho', \varrho'')\, dz$$

ein Extrem sei, der Bedingung:

$$f_\varrho - \frac{df_{\varrho'}}{dz} + \frac{d^2 f_{\varrho''}}{dz^2} = 0$$

genügt werden.

In unserem Fall ist

$$f = \varrho\,\psi(\varrho) - \mu_1\,\varrho - \frac{c_2}{2}\,\varrho\,\varrho'',$$

und also

$$f_\varrho = \psi(\varrho) - \varrho\,\frac{d\psi(\varrho)}{d\varrho} - \mu_1 - \frac{c_2}{2}\,\varrho''; \quad f_{\varrho'} = 0; \quad f_{\varrho''} = -\frac{c_2}{2}\,\varrho;$$

$$\frac{d^2 f_{\varrho''}}{dz^2} = -\frac{c_2}{2}\,\varrho'',$$

so daß die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$\psi(\varrho) + \varrho\,\frac{d\psi(\varrho)}{d\varrho} - c_2\,\varrho'' - \mu_1 = 0.$$

Nun ist

$$\varrho\,\frac{d\psi(\varrho)}{d\varrho} = -\,v\,\frac{d\psi(\varrho)}{dv} = +\,v \cdot p(\varrho),$$

in welcher Formel $p(\varrho)$ den Wert des Druckes als Dichtefunktion darstellt, also den Wert, den der Druck haben würde in einer homogenen Phase mit Dichte ϱ.

Es ist also

$$\psi(\varrho) + \varrho\,\frac{d\psi(\varrho)}{d\varrho} = \psi(\varrho) + v \cdot p(\varrho) = \mu(\varrho)$$

das thermodynamische Potential als Dichtefunktion, und die Gleichgewichtsbedingung nimmt die einfache Form an:

$$c_2\,\varrho'' = \mu(\varrho) - \mu_1. \tag{II}$$

Da in der homogenen Flüssigkeit (und auch im homogenen Dampfe) $\varrho'' = 0$ ist, finden wir, wenn ϱ_1 die Dichte der homogenen Flüssigkeit darstellt:

$\mu(\varrho_1) - \mu_1 = 0$ (und ebenso für den Dampf $\mu(\varrho_2) - \mu_1 = 0$).

Die Konstante μ_1 ist also der Wert, den das thermodynamische Potential in der Flüssigkeit (und auch im Dampfe) annimmt.

Die Gleichgewichtsbedingung, in Gleichung (I) ausgedrückt, ist die Differentialgleichung für die Dichtigkeitsverteilung in der Kapillarschicht.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie die Oberflächenspannung γ von dieser Dichtigkeitsverteilung abhängig ist, und nachher mit Hilfe der Differentialgleichung herleiten, welche Funktion γ ist von den Grenzwerten der Dichte ϱ_1 und ϱ_2.

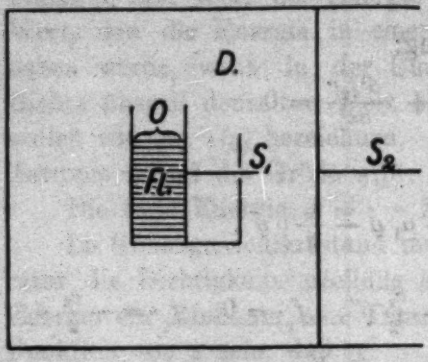


Fig. 1

Denken wir uns bei der Bestimmung der Formel für γ unser ursprüngliches Gefäß oben geöffnet und gestellt in ein zweites, geschlossenes Gefäß.[1]) Vom kleinen Gefäß sei eine der Seitenwände verstellbar duch die Saugstange S_1, das Volum des großen Gefäßes sei veränderlich mit Hilfe von S_2 (Fig. 1).

Vergrößern wir jetzt die Oberfläche O der Kapillarschicht durch Auszug von S_1 mit ΔO, wobei wir S_2 so viel ausziehen, daß alle Substanz, die der Kapillarschicht zugeführt wird, von der Flüssigkeit geliefert wird.

Durch Wärmezufuhr von außen sorgen wir dafür, T konstant zu erhalten. Das Dampfvolum bleibt dann auch konstant.

Eine Elementarschicht, zwischen z und $z + dz$, weist eine Volumvermehrung $\Delta O \cdot dz$ auf; die Masse der dazu gebrauchten Substanz ist $\varrho \Delta O \cdot dz$; diese Masse nahm in der

1) Ich gehe ausführlich auf diesen Beweis ein, weil es bei der Formulierung, die van der Waals gibt, nicht deutlich ist, weshalb die Volumänderung der Kapillarschicht mit p_1 multipliziert werden muß. Dieses ist nicht selbstredend, da, wie wir später sehen werden, der Druck in der Kapillarschicht für verschiedene Richtungen verschiedene Werte aufweist.

Flüssigkeit ein Volum $v_1 \varrho \, \Delta O dz$ ein; die Volumvermehrung dieser Masse ist also

$$\Delta O dz - v_1 \varrho \, \Delta O dz = \varrho (v - v_1) \Delta O dz .$$

Dieselbe Masse weist eine Entropievermehrung

$$\varrho (\eta - \eta_1) \Delta O dz$$

auf, so daß eine Wärmezufuhr $\varrho T (\eta - \eta_1) \Delta O dz$ benötigt ist. Ferner hat man eine Energievermehrung $\varrho (\varepsilon - \varepsilon_1) \Delta O dz$. Für die nach der ganzen Kapillarschicht übergebrachte Substanz ist also eine Wärmezufuhr $\Delta O \int \varrho T (\eta - \eta_1) dz$ benötigt; die Energie wächst an mit $\Delta O \int \varrho (\varepsilon - \varepsilon_1) dz$, das Volum mit $\Delta O \int \varrho (v - v_1) dz$.

Aus dieser Volumvermehrung folgt, daß der Sauger $\mathfrak{S}_2$ über ein gleiches Volum verstellt werden muß, so daß dieser eine Arbeit $- p_1 \Delta O \int \varrho (v - v_1) dz = + \Delta O \int \varrho p_1 (v_1 - v) dz$ liefert.

$\mathfrak{S}_1$ liefert eine Arbeit $\Delta O \cdot \gamma$.

Also ist:

$$\Delta O \int \varrho (\varepsilon - \varepsilon_1) dz = \Delta O \int \varrho T (\eta - \eta_1) dz + \Delta O \int \varrho p_1 (v_1 - v) dz + \Delta O \cdot \gamma ;$$

hieraus folgt:

$$\gamma = \int \varrho \{ (\varepsilon - T\eta + p_1 v) - (\varepsilon_1 - T\eta_1 + p_1 v_1) \} dz .$$

oder

$$\text{(III)} \qquad \gamma = \int \varrho (\varepsilon - T\eta + p_1 v - \mu_1) dz .$$

Wir müssen jetzt mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung diesen Ausdruck für γ vom z befreien. Hierzu müssen wir aus Gleichung (II) $d\varrho / dz$ lösen als Funktion des ϱ. Es sei $\frac{d\varrho}{dz} = f(\varrho)$; dann können wir in Gleichung (III) dz durch $d\varrho / f(\varrho)$ ersetzen; die Integration nach ϱ ist dann ausführbar von ϱ_1 bis ϱ_2, so daß wir γ als Funktion dieser Größen vor uns haben.

Durch die einfache Form der Gleichgewichtsbedingung zeigt es sich als möglich, erst die Gleichung (III) zu einer einfachen Gestalt umzuformen.

Diese Gleichung läßt sich nämlich schreiben:

$$\text{(IIIa)} \qquad \gamma = \int \varrho [\psi - \psi(\varrho) + \{ p_1 - p(\varrho) \} v + \mu(\varrho) - \mu_1] dz .$$

Nun war aber

$$\psi - \psi(\varrho) = -\frac{c_2}{2}\varrho'',$$

und nach der Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu(\varrho) - \mu_1 = c_2\varrho'',$$

aber aus dieser Gleichgewichtsbedingung läßt sich auch leicht eine ähnliche Formel für $p_1 - p(\varrho)$ herleiten.

Aus $\mu(\varrho) - \mu_1 = c_2\varrho''$

folgt nämlich $d\mu(\varrho) = c_2 d\varrho''$

oder $v\,dp(\varrho) = c_2 d\varrho''$

$dp(\varrho) = c_2\varrho\,d\varrho'',$

also nach Integration:

$$p(\varrho) - p_1 = c_2\int\varrho d\varrho'' = c_2[\varrho\varrho'']_{z_1}^{z} - c_2\int\varrho''d\varrho = c_2[\varrho\varrho'']_{z_1}^{z} - c_2\left[\frac{1}{2}\varrho'^2\right]_{z_1}^{z}.$$

oder, da $\varrho_1' = \varrho_1'' = 0$,

$$p(\varrho) - p_1 = c_2\left(\varrho\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right).$$

Die Formel für γ wird jetzt:

$$\gamma = \int\varrho\left\{-\frac{c_2}{2}\varrho'' - c_2\left(\varrho\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right)\cdot\frac{1}{\varrho} + c_2\varrho''\right\}dz$$

oder

$$\gamma = \int\frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')\,dz.$$

Diese Formel ist aus (III) entstanden durch Umformung des Integranden; letzterer hat, wie van der Waals bemerkte und wie, indem man den Beweis für die Formel (II) etwas verändert, wahrscheinlich auch wohl scharf zu beweisen ist, ebenso wie der Integrand von (III) auch eine selbständige physische Bedeutung hat. Er vertritt nämlich den Beitrag, den die Schicht zwischen z und $z + dz$ der Oberflächenspannung liefert.

Dieses ist noch in anderer Weise von Hulshof[1]) nachgewiesen, der durch direkte, von den Intermolekularkräften ausgehende Berechnung, für die Differenz zwischen dem Druck in vertikaler und dem in der horizontalen Richtung in einem Punkte der Kapillarschicht den Ausdruck $\frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')$ fand.

1) H. Hulshof, Diss. Delft 1900. Vgl. auch Ann. d. Phys. 67. S. 278. 1922.

Bei den Korrektionen im folgenden Kapitel werden wir auch auf diese Hulshofsche Ableitung zurückkommen.

Wir können jetzt nicht den Integrand, sondern wohl das ganze Integral noch weiter transformieren:

$$\int \varrho\, \varrho''\, dz = \int \varrho\, d\varrho' = [\varrho\, \varrho']_1^2 - \int \varrho'\, d\varrho = 0 - \int \varrho'^2\, dz,$$

also

$$\gamma = c_2 \int \varrho'^2\, dz,$$

$$\gamma = c_2 \int \varrho'\, d\varrho.$$

Jetzt muß ϱ' noch in ϱ ausgedrückt werden. Nach der Gleichgewichtsbedingung ist:

$$c_2\, \varrho'' = \mu(\varrho) - \mu_1$$

oder

$$\frac{1}{2} c_2 \frac{d\varrho'^2}{d\varrho} = \mu(\varrho) - \mu_1,$$

also

$$\frac{1}{2} c_2 (\varrho'^2 - \varrho_1'^2) = \int \{\mu(\varrho) - \mu_1\}\, d\varrho$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} c_2\, \varrho'^2 &= [\mu(\varrho)\, \varrho]_{\varrho_1}^{\varrho} - \int \varrho\, d\mu(\varrho) - \mu_1 \varrho + \mu_1 \varrho_1 \\ &= \mu(\varrho)\, \varrho - \mu_1 \varrho_1 - \int dp - \mu_1 \varrho + \mu_1 \varrho_1 \\ &= \varrho \{\mu(\varrho) - \mu_1 - p v + p_1 v\} \\ &= \varrho \{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1 (v - v_1)\}, \end{aligned}$$

also

$$\varrho' = -\sqrt{\left[\frac{2}{c_2} \varrho \left\{ p_1 (v - v_1) - \int_{v_1}^{v} p(\varrho)\, dv \right\}\right]}\,^{1}).$$

Wenn wir diesen Wert ϱ' in die letzte Gleichung für γ einsetzen, finden wir nach Substitution von $1/v$ für ϱ und von $-\frac{dv}{v^2}$ für $d\varrho$:

$$\gamma = \sqrt{2 c_2} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^{3/2}} \sqrt{\left\{ p_1 (v - v_1) - \int_{v_1}^{v} p(v)\, dv \right\}};$$

---

1) ϱ' ist negativ, wenn wir z von Flüssigkeit nach Dampf zunehmen lassen.

$p(v)$ ist dieselbe Größe wie $p(\varrho)$, aber als Funktion von v geschrieben, und also das p der Zustandsgleichung. Sobald wir also die Zustandsgleichung kennen, drückt die letzte Formel γ aus als Funktion von v_1, v_2 und von der in $p(v)$ vorkommenden Temperatur T, und wird schließlich, da auch v_1 und v_2 Funktionen der Temperatur sind, γ als Funktion von T liefern.

Van der Waals beschränkte sich bei der Berechnung von letztgenanntem Funktionsverband auf die unmittelbare Umgebung der kritischen Temperatur, in der Meinung, daß es unmöglich sei, den Integralwert von γ im allgemeinen zu berechnen. Letzteres ist insoweit richtig, als es tatsächlich auch bei einfacher Form der Zustandsgleichung nicht gelingt, das Ergebnis des $\int_{v_1}^{v_2}$ aus der letzten Formel als Formel niederzuschreiben, und also auch nicht γ als Funktion von T auszudrücken. Es ist dagegen wohl möglich, den Wert von γ für eine willkürliche Temperatur durch numerische Berechnung des Integrals zu bestimmen. Wir wollen diese aber auf ein späteres Kapitel verschieben. Jetzt wollen wir uns, ebenso wie van der Waals darauf beschränken, eine annähernde Formel für die Nähe der kritischen Temperatur herzuleiten. In der dazu benötigten Reihenentwicklung für p werden wir aber ein Glied mehr niederschreiben als van der Waals tat, wir werden dann hinterher imstande sein zu beurteilen, wie groß der durch die Unterdrückung dieses Gliedes verursachte Fehler auf bestimmten Abstand von der kritischen Temperatur ist, m. a. W. bis auf welche Entfernung von T_k die von van der Waals gegebene Annäherungsformel anwendbar ist.

Führen wir erst die reduzierten Größen ein:

$$\omega = \frac{v}{v_k}, \quad \pi = \frac{p(r)}{p_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

Wir bekommen dann:

$$\gamma = \frac{\sqrt{2c_2 p_k}}{v_k} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\left\{\pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega\right\}}.$$

Auch bei den später auszuführenden Berechnungen auf größere Entfernung von T_k werden wir die γ-Formel in dieser Form gebrauchen, welche den Vorteil hat, daß π für alle

Substanzen, die dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände folgen, als dieselbe Funktion von ω und τ betrachtet werden kann, so daß auch das Integral für alle diese Substanzen dieselbe Funktion von τ ist.

Setzen wir

$$f(\omega) = \pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega,$$

dann ist

$$f'(\omega) = \pi_1 - \pi; \quad f''(\omega) = -\frac{d\pi}{d\omega}; \quad f'''\omega = -\frac{d^2\pi}{d\omega^2}, \quad \text{usw.}$$

Nach Taylor ist:

$$f(\omega) = f(\omega_1) + (\omega - \omega_1) f'(\omega_1) + \frac{(\omega - \omega_1)^2}{2!} f''(\omega_1) + \dots$$

oder da $f(\omega_1) = 0$ und $f'(\omega_1) = 0$:

$$f(\omega) = -(\omega - \omega_1)^2 \left\{ \frac{1}{2}\left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^2\pi}{d\omega^2}\right)_1 (\omega - \omega_1) + \frac{1}{24}\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 (\omega - \omega_1)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)(\omega - \omega_1)^3 \right\}.$$

Glieder höherer Ordnung in bezug auf $(\omega - \omega_1)$ wollen wir vernachlässigen.

Nach der Maxwellschen Regel ist $f(\omega_2) = 0$, also:

$$\text{(A)} \quad \left\{ \frac{1}{2}\left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^2\pi}{d\omega^2}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1) + \frac{1}{24}\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^3 = 0. \right.$$

Weiter ist

$$\pi = \pi_1 + \left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1 (\omega - \omega_1) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\pi}{d\omega^2}\right)(\omega - \omega_1)^2 \quad \text{usw.}$$

und $\pi_2 = \pi_1$, also

$$\text{(B)} \quad \left\{ \left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1 + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\pi}{d\omega^2}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1) + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^2 + \frac{1}{24}\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^3 = 0 \dots \right.$$

Aus (A) und (B) folgt durch Elimination von $\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1$, bzw. von $\left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1$:

$$\left(\frac{d\pi}{d\omega}\right)_1 = \frac{1}{12}\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^2 + \frac{1}{30}\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_1 (\omega_2 - \omega_1)^3,$$

und

$$\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_1(\omega_2-\omega_1) - \frac{3}{20}\left(\frac{d^5\pi}{d\omega^5}\right)_1(\omega_2-\omega_1)^2.$$

Substituieren wir diese Werte in der Gleichung für $f(\omega)$, dann wird diese nach einigen elementar-algebraischen Umformungen:

$$f(\omega) = -\frac{1}{24}(\omega-\omega_1)^2(\omega_2-\omega)^2\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 \left\{1 + \frac{\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_1}{5\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1}(-3\omega_1+2\omega_2+\omega)\right\}.$$

Nun ist annähernd

$$\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 = \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k + \left(\frac{d\pi^4}{d\omega^4}\right)_k(\omega_1-\omega_k) + \left(\frac{d^4\pi}{d\omega^3 d\tau}\right)(\tau_1-\tau_k),$$

oder da $\tau_1-\tau_k$ von höherer Ordnung kleiner ist als $\omega_1-\omega_k$,

$$\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_1 = \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k \cdot \left\{1 - \frac{\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_k}{\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}(\omega_k-\omega_1)\right\}$$

und, da weiter annähernd $\omega_k = \frac{1}{2}(\omega_1+\omega_2)$, wird jetzt:

$$f(\omega) = -\frac{1}{24}(\omega-\omega_1)^2(\omega_2-\omega)^2\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k \left\{1 + \frac{\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_k}{10\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}(2\omega-\omega_1-\omega_2)\right\},$$

also

$$\gamma = \sqrt{\frac{-c_2 p_k\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}{12 v_k^2}} \cdot \int \frac{d\omega}{\omega^{5/2}}(\omega-\omega_1)(\omega_2-\omega) \left\{1 + \frac{\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_k}{10\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}(2w-\omega_1-\omega_2)\right\}.$$

Hierbei ist

$$\frac{1}{\omega^{5/2}} = \frac{1}{\omega_k^{5/2}} - \frac{5}{2}(\omega-\omega_k)\cdot\frac{1}{\omega_k^{7/2}} = 1 - \frac{5}{4}(2\omega-\omega_1-\omega_2),$$

also:

$$\gamma = \sqrt{\frac{-c_2 p_k \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}{12 v_k^2}} \left| \int_{\omega_1}^{\omega_2} (\omega - \omega_1)(\omega_2 - \omega)\, d\omega \right.$$

$$\left. + \left\{ \frac{\left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_k}{10 \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k} - \frac{5}{4} \right\} \int_{\omega_1}^{\omega_2} (\omega - \omega_1)(\omega_2 - \omega)(2\omega - \omega_1 - \omega_2)\, d\omega \right|.$$

Das erste Integral ist $\frac{1}{6}(\omega_2 - \omega_1)^3$, das zweite jedoch ist 0, also annähernd

$$\gamma = \sqrt{\frac{-c_2 p_k \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}{12 v_k^2}} \cdot \frac{(\omega_2 - \omega_1)^3}{6},$$

und das erste Glied des Fehlers ist mindestens von der Ordnung $(\omega_2 - \omega_1)^5$ oder $\gamma \cdot (\omega_2 - \omega_1)^2$. Der Fehler wird jedoch auch nicht höherer Ordnung sein, wie wir einsehen können, wenn wir in der Entwicklung von $1/\omega^{5/3}$ ein Glied weiter gehen:

$$\frac{1}{\omega^{5/3}} = \frac{1}{\omega_k^{5/3}} - \frac{5}{2}(\omega - \omega_k) \cdot \frac{1}{\omega_k^{7/3}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} (\omega - \omega_k)^2 \cdot \frac{1}{\omega_k^{9/3}}$$

$$= 1 - \frac{5}{2}(\omega - \omega_k) + \frac{35}{8} \cdot (\omega - \omega_k)^2.$$

Das Glied $\frac{35}{8}(\omega - \omega_k)^2$ liefert dem Integral ein Glied

$$\frac{35}{8} \int_{\omega_1}^{\omega_2} (\omega - \omega_1)(\omega_2 - \omega)(\omega - \omega_k)^2\, d\omega,$$

das nicht fortfällt, da der Integrand im ganzen Intervall von ω_1 bis ω_2 positiv ist. Die weiteren Glieder derselben Ordnung enthalten höhere Ableitungen von π nach ω und nach τ, und man hat keinen Grund anzunehmen, daß diese Glieder gerade den soeben angegebenen gegenüber fortfallen würden. Der Wert, den die Korrektion in Wirklichkeit bekommt, hängt ab von der benutzten Zustandsgleichung.

Setzen wir

$$\gamma = \sqrt{\frac{-c_2 p_k \left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k}{12 v_k^2}} \cdot \frac{(\omega_2 - \omega_1)^3}{6} \{1 + q(\omega_2 - \omega_1)^2\},$$

dann kann q verschiedene Einheiten betragen, da die höheren Ableitungen von π viel größer sein können als $\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k$.

Nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung sind z. B.:

$$\left(\frac{d^3\pi}{d\omega^3}\right)_k = -9, \quad \left(\frac{d^4\pi}{d\omega^4}\right)_k = 126, \quad \left(\frac{d^5\pi}{d\omega^5}\right)_k = -1485.$$

Wenn nun etwa $q = 5$ ist, dann ist für $\omega_2 - \omega_1 = \frac{1}{7}$ schon $q(\omega_2 - \omega_1)^2 = \frac{1}{10}$. Es wird aber der Wert $\frac{1}{7}$ für $\omega_2 - \omega_1$ schon bei einer Temperatur erreicht, die der kritischen außerordentlich nahe liegt. Nach Amagat ist z. B. für CO_2 bei einer Temperatur, die 0,1° C unter der kritischen liegt: $\varrho_1 - \varrho_2 = 0{,}075$.[1]) Nun ist annähernd $\omega_2 - \omega_1 = \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_k}$, und $\varrho_k = \frac{1}{2{,}2}$, also $\omega_2 - \omega_1 = 0{,}16$.

Die Herleitung der Proportionalität zwischen γ und $(\omega_2 - \omega_1)^3$ ist also nur gültig für reduzierte Temperaturen, die sich nicht mehr als ungefähr $^1/_{3000}$ von der kritischen entfernen. Um so mehr gilt dasselbe für die Herleitung der Proportionalität zwischen γ und $(1 - \tau)^{3/2}$, da diese aus der vorigen mittels des Gesetzes

$$\omega_2 - \omega_1 = c(1 - \tau)^{1/2}$$

abgeleitet ist, und letzteres Gesetz auch schon in sehr geringer Entfernung von der kritischen Temperatur nicht mehr zuverlässig ist.[1])

Nun liegt die höchste Temperatur, für welche J. E. Verschaffelt[1]) die kapillare Steighöhe von CO_2 beobachten konnte, 0,5° C unter der kritischen. Andere Beobachter[2]) kamen, bei anderen Substanzen, nicht weiter als einige Grade unter T_k. Die experimentellen Bestimmungen erreichen also nicht das Gebiet, für welches die theoretische Annäherungsformel gelten muß. Daß bei den tieferen Temperaturen γ annähernd einer anderen Potenz von $1 - \tau$, nämlich für die meisten normalen Substanzen ungefähr $(1 - \tau)^{1{,}28}$ proportional ist, wird durch die für die Nähe von T_k hergeleitete Annäherung natürlich gar nicht bewiesen. Dieses zeigt sich, außer aus der

1) Vgl. J. E. Verschaffelt, Versl. Kon. Ak. Amst. 5. S. 194 u. f. 1897 (Comm. Leiden Nr. 28).

2) E. C. de Vries, Diss. Leiden 1893, Arch. Néerl. 1894; Ramsay und Shields, Ztschr. f. phys. Chem. 12. S. 433. 1893.

Tatsache, daß man im allgemeinen aus dem ersten Glied der Reihenentwicklung für eine Größe keinen Schluß für den weiteren Verlauf ziehen kann, in diesem Falle auch daraus, daß die Übereinstimmung der Form, welche wir hier für die Temperaturfunktion sehen, keineswegs für die Abhängigkeit zwischen γ und $\omega_2 - \omega_1$ gilt, auf welche wir uns ja bei der Ableitung der Formel $\gamma = c \cdot (1 - \tau)^{1,5}$ stützten. Von einer Proportionalität zwischen der Oberflächenspannung und irgendeiner Potenz von $\omega_2 - \omega_1$ ist bei niedrigeren Temperaturen keine Rede.

Zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist es also sehr wichtig, die aus der Theorie folgenden relativen Werte der Oberflächenspannung bei tieferen Temperaturen zu berechnen. Wir werden das im vierten Kapitel tun.

Vorher wollen wir erst untersuchen, welche Änderungen an unseren Formeln angebracht werden müssen, wenn wir den Einfluß der Dichteableitungen auf die Entropie in Rechnung ziehen.

Die Annäherungsformel $\gamma = c \cdot (1 - \tau)^{3/2}$ für die unmittelbare Umgebung der kritischen Temperatur hat, obwohl sie experimentell nicht gut kontrollierbar ist, doch ihren Wert, weil sie Rechenschaft gibt von der Tatsache, daß $\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{kr} = 0$, welcher Gleichung aus thermodynamischen Gründen genügt werden muß.[1]) Deshalb werden wir auch bei den korrigierten Formeln untersuchen, ob dieses Resultat erhalten bleibt.

Kapitel II

Erste Annäherung für die wegen des Einflusses der Dichteableitungen auf die Entropie an den van der Waalsschen Formeln anzubringenden Änderungen

§ 1. Der verfügbare Raum

Wie wir in der Einleitung erwähnten, war die von van der Waals sen. gemachte Annahme, daß bei gegebener

---

1) $\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{kr} = 0$ folgt aus der Gleichung $\frac{d\gamma}{dT} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial O}\right)_{T,v}$; letztere Gleichung ist eine Folge der Grundgleichung in der Form

$$d(s - T\eta) = -p\,dv + d\,O - \eta\,dT.$$

Vgl. van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodyn. 1. Aufl., § 58. In § 67 dieses Lehrbuchs wird auch gezeigt, daß die Laplacesche Theorie nicht zu diesem Resultate führt.

Temperatur die Entropie in einem Elemente der Kapillarschicht nur eine Funktion der dort herrschenden Dichte sei, unrichtig, weil der für einen Molekülmittelpunkt an der betreffenden Stelle verfügbare Raum, mit dem die Entropie zusammenhängt, auch von den Dichteableitungen abhängig ist. Wir wollen also jetzt mit der Berechnung dieses verfügbaren Raumes beginnen.

Von einer Elementarschicht dz steht einem Molekülmittelpunkt nicht zur Verfügung jener Teil, der ausgeschnitten wird von den Abstandssphären der Moleküle, deren Mittelpunkte zu beiden Seiten der Schicht liegen in einer Entfernung, die kleiner ist als der Radius der Abstandssphären, d. h. kleiner als der Moleküldiameter σ. Und dieser ausgeschnittene Teil verhält sich zum Totalinhalte der Elementarschicht wie der aus einer horizontalen Ebene dieser Schicht herausgeschnittene Teil zum Totalinhalte dieser Ebene. Aus der genannten Ebene wird nun von einer Abstandssphäre, deren Mittelpunkt in einer Entfernung $a < \sigma$ von ihr liegt, ein Kreis ausgeschnitten, dessen Oberfläche

$$\pi(\sigma^2 - a^2)$$

ist.

Wenn die Anzahl der Molekülmittelpunkte pro Kubikzentimeter in der Höhe der betrachteten Schicht n ist, und in der Höhe a darüber:

$$n + n' a + \frac{n''}{2} a^2,$$

dann wird aus 1 cm² der horizontalen Ebene im ganzen ausgeschnitten:

$$\pi \int_{-\sigma}^{+\sigma} \left(n + n' a + \frac{n''}{2} a^2\right)(\sigma^2 - a^2)\, da = \frac{4}{3}\pi n \sigma^3 + \frac{2}{15}\pi n'' \sigma^5.$$

Der verfügbare Raum pro Kubikzentimeter der Elementarschicht ist also:

$$1 - \frac{4}{3}\pi n \sigma^3 - \frac{2}{15}\pi n'' \sigma^5.$$

Bezeichnen wir jetzt das halbe Gesamtvolum der Abstandssphären pro Gramm der Substanz mit b, dann ist dieses halbe Gesamtvolum pro Kubikzentimeter: $\frac{b}{v}$, und also:

$$\frac{4}{8}\pi n\sigma^3 = \frac{2b}{v}$$

und

$$\frac{2}{15}\pi n''\sigma^5 = \frac{b\sigma^3}{5v}\cdot\frac{n''}{n} = \frac{b\sigma^3}{5v}\cdot\frac{\varrho''}{\varrho} = \frac{b\sigma^3\varrho''}{5}.$$

Der verfügbare Raum wird dann pro Kubikzentimeter:

$$1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^3\varrho''}{5},$$

und pro Gramm:

$$v_b = v\left(1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^3\varrho''}{5}\right).$$

Bei dieser Ableitung ist die gegenseitige Überdeckung der Abstandssphären vernachlässigt, und die Formel kann also nur einigermaßen richtige Ergebnisse liefern für jene Teile der Kapillarschichten bei tieferen Temperaturen (d. h. in ordentlicher Entfernung von T_k), bei welchen b/v klein ist. In der Nähe der homogenen Flüssigkeit ist dieses gewiß nicht der Fall, aber es ist nichtsdestoweniger lehrreich unsere Formeln weiter zu entwickeln, als ob überall $b \ll v$ wäre. Zur Berechtigung dieses Verfahrens könnte ich darauf hinweisen, daß bei der Ableitung der Zustandsgleichung für die homogene Substanz dieselbe Voraussetzung gemacht wird. Im vierten Kapitel werde ich übrigens noch einmal auf diese Voraussetzung zurückkommen. Wir wollen im jetzigen Kapitel nur an Übergangsschichten denken, in welchen b/v überall klein ist.

§ 2. Die Gleichgewichtsbedingung

Van der Waals jr. geht von dem für v_b gefundenen Ausdruck, ohne erst die Entropie zu berechnen, sofort zur Gleichgewichtsbedingung über und zwar mit Hilfe des Boltzmannschen Raumverteilungsgesetzes

$$\frac{N}{v_b}\cdot e^{\frac{\varepsilon_m}{kT}} = \text{konstant}.$$

N und v_b bezeichnen die Anzahl der Moleküle und den verfügbaren Raum pro Gramm; ε_m die potentielle Energie eines Moleküls an der betrachteten Stelle, kT ist zweimal die mittlere Energie pro Freiheitsgrad bei der gegebenen Temperatur. Hieraus folgt, da die totale potentielle Energie für 1 Gramm = der halben Summe der potentiellen Energie pro

Freiheitsgrad für die gesamten Moleküle in einem Gramm $= RT$:

$$\frac{e^{\frac{2\varepsilon}{RT}}}{v_b} = \text{konstant}$$

oder, wenn wir den Logarithmus nehmen:

$$\frac{2\varepsilon}{RT} - \log v_b = \text{konst.},$$

also auch $2\varepsilon - RT \log v_b = \text{konst.}$ im Raume. Das linke Glied stellt das thermodynamische Potential dar[1]); wir wollen diese letzte Konstante also mit μ_1 bezeichnen.

Setzen wir, wie im Kap. I: $\varepsilon = \varepsilon(\varrho) - \frac{c_2}{2}\varrho''$, und substituieren für v_b den oben hergeleiteten Ausdruck, dann wird:

$$2\varepsilon(\varrho) - c_2\varrho'' - RT\log v - RT\log\left(1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^3\varrho''}{5}\right) = \mu_1,$$

oder nach Entwicklung des Logarithmus:

$$2\varepsilon(\varrho) - RT\log v + \frac{2b}{v} - c_2\varrho'' + \frac{RTb\sigma^3}{5}\varrho'' = \mu_1,$$

oder

$$2\varepsilon(\varrho) - RT\log(v - 2b) - \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\varrho'' = \mu_1.$$

Da, wie wir bemerkten, das linke Glied das thermodynamische Potential darstellt, wird dieses in einer homogenen Phase, in welcher $\varrho'' = 0$, durch $2\varepsilon(\varrho) - RT\log(v - 2b)$ dargestellt werden; wir können diese Gleichung also jetzt schreiben:

$$\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\varrho'' = \mu(\varrho) - \mu_1.$$

Diese Gleichung kommt mit der Gleichgewichtsbedingung aus Kap. I überein. Da T im Gefäß konstant ist, ist in diesen zwei Formen der Gleichgewichtsbedingung, betrachtet als Differentialgleichung zwischen ϱ und z, der einzige Unterschied, daß an der Stelle von c_2 eine etwas kleinere Konstante eintritt.

---

1) Dieses gilt jedenfalls für die homogenen Phasen; der konstante Wert des linken Gliedes ist also dem thermodynamischen Potential in der Flüssigkeit gleich, welches wir mit μ_1 bezeichnen können. Über die Bedeutung des linken Gliedes in der Kapillarschicht vergleiche man übrigens § 8 dieses Kapitels.

Wie wir sehen, tritt in dieser Ableitung die Entropie nicht explizit auf. Um jedoch weiter zu gelangen und die Oberflächenspannung kennen zu lernen, müssen wir die Entropie doch berechnen, da sie vorkommt in unserer zweiten Hauptgleichung nämlich $\gamma = \int (\varepsilon - T\eta + p_1 v - \mu_1) dz$. Wir werden dann nebenbei sehen, daß wir mit Hilfe des neuen Ausdrucks für η, auch auf dem alten Wege von van der Waals sen. zu der oben abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung gelangen.

§ 8. Die Entropie.

Um die Entropie zu berechnen, definieren wir diese nach Boltzmann[1])

$$\eta = R m \log W,$$

in welcher Gleichung R die Gaskonstante ist für 1 Gramm der betrachteten Substanz, m die Masse eines Moleküls, und W die Wahrscheinlichkeit des Zustandes, in welchem die Substanz sich befindet.

Da wir für die Kapillaritätsformeln nur jenen Teil der Entropie kennen müssen, der abhängig ist von der Dichte und ihren Ableitungen, können wir den Faktor von W, der durch die Temperatur bestimmt ist, außer Betrachtung lassen. Wir brauchen uns deshalb nicht um die Geschwindigkeit der Moleküle zu kümmern, sondern müssen nur den Faktor von W berechnen, der von der Verteilung der Moleküle im Raum abhängt.

Denken wir uns wieder ein vertikal zylindrisches Gefäß, in welchem Flüssigkeit und Dampf, geschieden durch eine horizontale Kapillarschicht. Der Horizontaldurchschnitt des Gefäßes sei einfachheitshalber 1 cm². Der Inhalt wird verteilt in k horizontale Schichten dv_n, deren Dicke $dz_n \cdot (= dv_n)$ klein ist gegen den Diameter eines Moleküls. Im Gefäße befinden sich ν-Moleküle, deren Koordinaten einen 3ν-dimensionalen Konfigurationsraum bilden. Wir wollen jetzt erst die Wahrscheinlichkeit berechnen, daß sich in jeder Schicht dv_n, n_n bestimmte Molekülmittelpunkte befinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist, wenn wir die Gruppenbildung der Moleküle durch gegenseitige Attraktion vernachlässigen, dem Inhalt jenes Teiles

1) Vgl. Gastheorie I, § 8.

des Konfigurationsraumes, den wir überstreichen, indem wir alle Stände der Moleküle betrachten, welche bei der gegebenen Verteilung im Raum möglich sind, proportional.

Um diese Stände zu übersehen, denken wir uns das Gefäß zuerst leer. Alsdann bringen wir in jede Schicht $dv_\varkappa$ eine Anzahl $\nu_\varkappa/p$ Moleküle (p sehr groß); dann wieder $\nu_\varkappa/p$ usw., bis zu p mal.

Setzen wir im Endzustand den in der Schicht $dv_\varkappa$ für einen bestimmten Molekülmittelpunkt verfügbaren Raum $dv_\varkappa - 2\beta_\varkappa$, dann ist, wenn wir die gegenseitige Überdeckung der Abstandssphären vernachlässigen, das verfügbare Volum für jedes Molekül der a-ten Gruppe, daß wir ins Gefäß bringen:

$$dv_\varkappa - \frac{a}{p} \cdot 2\beta_k .^{1})$$

Den gesuchten Teil des Konfigurationsraumes finden wir, indem wir die jedesmal verfügbaren Volumina der hineingebrachten Moleküle miteinander multiplizieren. Die Schicht $dv_\varkappa$ liefert hierbei den Faktor

$$\prod_{a=1}^{p} \left(dv_\varkappa - \frac{a}{p} \cdot 2\beta_\varkappa \right)^{\frac{\nu_\varkappa}{p}} .$$

Für die Entropie ergibt sich hieraus das Glied:

$$Rm \sum_{a=1}^{p} \frac{\nu_\varkappa}{p} \log \left(dv_\varkappa - \frac{a}{p} \cdot 2\beta_\varkappa \right),$$

oder, wenn die Glieder höherer Ordnung in $\frac{\beta_\varkappa}{dv_\varkappa}$ vernachlässigt werden

$$Rm \sum_{a=1}^{p} \frac{\nu_\varkappa}{p} \left(\log dv_\varkappa - \frac{a}{p} \cdot \frac{2\beta_\varkappa}{dv_\varkappa} \right)$$

$$= Rm \left\{ \nu_\varkappa \log dv_\varkappa - \frac{\nu_\varkappa}{p^2} \cdot \frac{2\beta_\varkappa}{dv_\varkappa} \sum_{a=1}^{p} a \right\} .$$

---

1) Dieses ist eine Folge des Kunstgriffes, um alle Schichten zugleich allmählich zu füllen. Dadurch können wir, wenn die Schicht $dv_\varkappa$ zum a/p-ten Teil gefüllt ist, auch den Teil, den die Abstandssphären der Moleküle außerhalb der Schicht aus der Schicht herausschneiden, dem a/p-ten Teil des Endwertes dieser Größe gleichsetzen.

Da wegen des großen Wertes von p

$$\sum_{\alpha=1}^{p} a = \tfrac{1}{2} p^2 ,$$

liefert die Schicht $dv_\varkappa$ zur Entropie das Glied:

$$R m \left(\nu_\varkappa \log dv_\varkappa - \frac{\nu_\varkappa \beta_\varkappa}{dv_\varkappa} \right),$$

oder, da wir Glieder höherer Ordnung in $\frac{\beta_\varkappa}{dv_\varkappa}$ vernachlässigen:

$$R m \nu_\varkappa \log (dv_\varkappa - \beta_\varkappa).$$

Wir haben aber nur in Rechnung gebracht die Wahrscheinlichkeit, daß in jeder Schicht $dv_\varkappa$ sich $\nu_\varkappa$ *bestimmte* Mittelpunkte befinden. Ändern wir dieses aber in *willkürliche* Mittelpunkte, dann bekommt die Wahrscheinlichkeit für das ganze Faß einen Faktor

$$\frac{\nu!}{\nu_1! \dots \nu_k!}$$

hinzu, und der Logarithmus ein Glied:

$$\log \nu! - \sum_{\varkappa=1}^{k} \log \nu_\varkappa !$$

Für den mit den $\nu_\varkappa$ veränderlichen Teil dieses Gliedes finden wir, wenn wir die Fakultäten entwickeln nach der Formel $n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$:

$$- \sum_{\varkappa=1}^{k} \nu_\varkappa \log \nu_\varkappa .$$ [1])

(Das Glied $\nu \log \nu$ können wir fortlassen; es beeinflußt nur die in η auftretende additive Konstante.) Die Schicht $dv_\varkappa$ trägt also zur Entropie bei:

$$R m \{ \nu_\varkappa \log (dv_\varkappa - \beta_\varkappa) - \nu_\varkappa \log \nu_\varkappa \}$$

oder:

$$R m \nu_\varkappa \log \frac{dv_\varkappa - \beta_\varkappa}{\nu_\varkappa} .$$

Bezeichnen wir jetzt, ebenso wie in den vorigen Paragraphen,

---

1) Eigentlich

$$- \sum_{\varkappa=1}^{k} \left(\nu_\varkappa + \frac{1}{2} \right) \log \nu_\varkappa ,$$

aber wir können $\frac{1}{2}$ dem $\nu_\varkappa$ gegenüber ruhig vernachlässigen.

die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter mit n, dann ist in der Schicht dv_x:

$$\nu_x = n_x dv_x,$$

also

$$m\nu_x = m n_x dv_x = \varrho_x dv_x.$$

Sei weiter v_x das spezifische Volumen in der Schicht dv_x, $v_x - 2B_x$ der daselbst pro Volum v_x für einen Molekülmittelpunkt verfügbare Raum, N die Anzahl der Moleküle pro Gramm, dann ist:

$$\frac{dv_x - \beta_x}{\nu_x} = \frac{v_x - B_x}{N}$$

und jede Schicht dv liefert zur Entropie:

$$R\varrho \log \frac{v-B}{N} \cdot dv$$

oder

$$R\varrho \log (v-B) \cdot dv - R\varrho \log N dv.$$

Das zweite Glied, das der Menge der in der Schicht anwesenden Substanz proportional ist, können wir uns aufgenommen denken in die Entropiekonstante, und finden dann schließlich für den von der Raumverteilung abhängigen Teil der Entropie für jede Schicht dv:

$$R\varrho \log (v-B) \cdot dv.$$

Die spezifische Entropie ist also in einer bestimmten Schicht:

$$\eta = R \log (v-B).$$

Wenn wir den Einfluß von ϱ' usw. auf den verfügbaren Raum außer Betrachtung ließen, dann wäre $B = b$ und wir bekämen den bekannten Ausdruck $\eta = R \log (v-b)$, welcher für homogene Phasen gültig ist.

Setzen wir jedoch nach dem vorigen Paragraphen

$$2B = 2b + \frac{v b \sigma^2 \varrho''}{5},$$

dann wird

$$\eta = R \log \left(v - b - \frac{v b \sigma^2 \varrho''}{10} \right)$$

oder wieder annähernd:

$$\eta = R \log (v-b) - \frac{R b \sigma^2}{10} \varrho'',$$

welches wir auch schreiben können:

$$\eta = \eta(\varrho) - \frac{R b \sigma^2}{10} \varrho''.$$

Von der Hypothese $\eta = \eta(\varrho)$ ausgehend, fand van der Waals sen.

$$\psi = \psi(\varrho) - \frac{c_2}{2}\varrho''.$$

Mit $\eta = \eta(\varrho) - \frac{b\sigma^2}{10}\varrho''$ ändert sich, da $\psi = \varepsilon - T\eta$, dieser Ausdruck in:

$$\psi = \psi(\varrho) - \frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}\right)\varrho'',$$

so daß die aus $\int(\varrho\,\psi - \mu_1\,\varrho)\,dz = \text{min.}$ hergeleitete Gleichgewichtsbedingung wird:

$$\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}\right)\varrho'' = \mu(\varrho) - \mu_1,$$

welcher Ausdruck übereinstimmt mit dem, den wir mit Hilfe des Raumverteilungsgesetzes fanden.

§ 4. Die Oberflächenspannung

Im Kap. I fanden wir mit Vernachlässigung des Einflusses der Dichteableitungen auf die Entropie:

$$\text{(III a)}\quad \begin{cases} \gamma = \int \varrho\,\{(\varepsilon - T\eta + p_1 v) - \mu_1\}\,dz \\ \quad = \int \varrho\,[\psi - \psi(\varrho) + \{p_1 - p(\varrho)\}v + \mu(\varrho) - \mu_1]\,dz. \end{cases}$$

Mit Hilfe von

$$\text{(I)}\qquad \psi - \psi(\varrho) = -\frac{c_2}{2}\varrho'',$$

$$\text{(II)}\qquad \mu(\varrho) - \mu_1 = c_2\,\varrho''$$

und des aus der letzten Gleichung hergeleiteten

$$p(\varrho) - p_1 = c_2\,(\varrho\,\varrho'' - \tfrac{1}{2}\varrho'^2)$$

wurde der Integrand aus (III a) umgeformt zu

$$\frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\,\varrho'').$$

Da wir jetzt in (I) wie auch in (II) für c_2 einsetzen müssen: $c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}$, muß dies auch geschehen in den daraus hergeleiteten Formeln, also wird nun:

$$p(\varrho) - p_1 = \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}\right)(\varrho\,\varrho'' - \tfrac{1}{2}\varrho'^2),$$

und der Beitrag der Schicht dz zu γ:

$$\gamma_3 = \frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)(\varrho'^2 - \varrho\varrho''),$$

so daß

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')dz$$
$$= \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\int \varrho'^2 dz = \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\int \varrho' d\varrho.$$

Auch im Ausdruck für ϱ', der durch Integration von (II) gefunden worden ist, muß c_2 durch $c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}$ ersetzt werden; und wir bekommen schließlich für die Oberflächenspannung:

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)p_k}}{v_k}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\omega}{\omega^{5/3}}\sqrt{\left\{\pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\, d\omega\right\}}.$$

Weil T im Faktor, der vor dem Integral steht, vorkommt, wird γ eine etwas andere Funktion der Temperatur als im Kap. I. Für eine erste Annäherung in der unmittelbaren Umgebung von T_k können wir $c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}$ ersetzen durch den konstanten Faktor $c_2 - \frac{RT_kb\sigma^3}{5}$, und bekommen wir also wieder eine Proportionalität zwischen γ und $(\omega_2 - \omega_1)^3$ oder $(1-\tau)^{3/2}$, mit nur einer Änderung des Koeffizienten.[1]) Die (γ, T) Kurve nähert sich der T-Achse bei T_k in derselben Weise wie im Kap. I. Das von der ursprünglichen Theorie gelieferte Resultat, daß $\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{k,r} = 0$ sei, bleibt richtig. Auf die relativen Werte der Oberflächenspannung bei tieferen Temperaturen hat das dem c_2 zugefügte Glied wohl Einfluß. Da $c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}$ größer wird in dem Maße, nach dem T abnimmt, hat die angebrachte Veränderung eine Vergrößerung der Zunahme der

1) Die Funktion $\left(c_2 - \frac{RT_kb\sigma^3}{5}\tau\right)(1-\tau)^{3/2}$ benimmt sich, vorausgesetzt daß $c_2 \neq \frac{RT_kb\tau^3}{5}$ (und dieses werden wir im Kapitel IV nachweisen), in der Nähe von $\tau = 1$, aber auch nur da, gerade so wie $\left(c_2 - \frac{RT_kb\sigma^3}{5}\right)(1-\tau)^{3/2}$. Dasselbe gilt für ihre erste Ableitung.

Oberflächenspannung bei Temperaturerniedrigung zur Folge. Wir wollen diesen Einfluß in Kap. IV numerisch weiter untersuchen.

§ 5. Über die Berechnung der Oberflächenspannung nach der Methode von Hulshof

Hulshof[1]) wies nach, daß man zur im Kapitel I aus den Gleichungen (I), (II) und (III) hergeleiteten Formel:

$$\gamma = \int \frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')\,dz$$

auch auf mehr direktem Wege gelangen kann, und zwar durch Berechnung der Differenz zwischen den Drucken in vertikaler und horizontaler Richtung in einem Punkte der Kapillarschicht. Bezeichnen wir diese Drucke mit p_n und p_t, dann trägt die Schicht dz zur Oberflächenspannung einen Betrag

$$\gamma_s \cdot dz = (p_n - p_t)\,dz$$

bei. Zur Berechnung der p werden diese der Differenz zwischen kinetischem Druck und Molekulardruck oder Attraktion gleichgesetzt.

Hulshof nimmt nun an, daß der kinetische Druck in beiden Richtungen gleich ist, und wie in einer homogenen Phase den Wert $\frac{RT}{v-b}$ aufweist.

Den Molekulardruck in einem Elemente dO einer Ebene O definiert er als die Atraktion von der Substanz an der einen Seite von O ausgeübt auf ein Säulchen, das an der anderen Seite auf dO ruht und senkrecht auf O steht, dividiert durch den Inhalt von dO.

Bezeichnen wir die Attraktionen in den genannten Richtungen mit A_n und A_t, den kinetischen Druck mit P, dann ist:

$$p_n - p_t = (P - A_n) - (P - A_t) = A_t - A_n.$$

Hulshof findet jetzt:

$$A_t = a\varrho^2 + \frac{c_2}{2}\varrho\varrho'',$$

$$A_n = a\varrho^2 + c_2\varrho\varrho'' - \frac{c_2}{2}\varrho'^2,$$

so daß $$p_n - p_t = \frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')$$

wird, und das ist gerade der gewünschte Wert für γ_s.

1) H. Hulshof, a. a. O.

Wir fanden jedoch in § 4 dieses Kapitels, daß das c_2 in der Formel für γ_s vermindert werden muß um $\frac{RTb\sigma^3}{5}$. Also muß auch $p_n - p_t = \frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'') - \frac{RTb\sigma^3}{10}(\varrho'^2 - \varrho\varrho'')$ sein.

Da die Veränderung von c_2 mit dem verfügbaren Raum zusammenhängt, und dieser bei der Berechnung der A keine Rolle spielt, während er wohl den kinetischen Druck beeinflußt, liegt es vorderhand anzunehmen, daß das Glied das $p_n - p_t$ neu hinzugefügt werden muß, erklärt werden kann durch eine Differenz der kinetischen Drucke P_n und P_t in normaler und tangentialer Richtung. Ich werde durch direkte Berechnung dieser Drucke beweisen, daß dieses in der Tat der Fall ist.

§ 6. Direkte Berechnung des kinetischen Druckes in der Kapillarschicht

a) Der kinetische Druck in der Richtung senkrecht auf der Schicht

Wir denken uns die Kapillarschicht horizontal und werden den vertikalen kinetischen Druck in einer willkürlichen horizontalen Ebene dieser Schicht bestimmen.

Wir bringen zu diesem Zwecke ein rechtwinkliges Koordinatensystem an, von welchem die X- und Y-Achse in unserer horizontalen Ebene liegen. Die Z-Achse sei nach oben gerichtet. Der gefragte kinetische Druck ist dann das Bewegungsmoment in der Z-Richtung, welches pro cm² der XOY-Ebene pro Sekunde von der Substanz unter dieser Ebene der Substanz oberhalb derselben mitgeteilt wird.

Die Übertragung des Bewegungsmomentes geschieht auf zwei Weisen:

1. Indem Molekülmittelpunkte die XOY-Ebene passieren.
2. Indem Moleküle, deren Mittelpunkte unterhalb dieser Ebene liegen, Moleküle, deren Mittelpunkte über ihr liegen, anstoßen.

Die erstgenannte Übertragung wird berechnet, indem man zusieht, wie viele Moleküle in einer bestimmten Richtung und mit bestimmter Geschwindigkeit während eines Zeitelementes dt die XOY-Ebene passieren, diese Anzahl nun multipliziert mit dem Bewegungsmoment, das jedes Molekül anbringt (oder hin-

wegnimmt), und dann nach Richtung und Größe der Geschwindigkeit integriert. Die Anzahl der während dt in einer bestimmten Richtung mit bestimmter Geschwindigkeit passierenden Moleküle jedoch ist die Anzahl der Moleküle derselben Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung, die sich befindet in einer an der XOY-Ebene angrenzenden Schicht, deren Dicke dt proportional ist. Indem wir dt genügend klein nehmen, können wir auch die Dicke der Schicht so klein nehmen wie wir wünschen. Aber dann hängt die gemeinte Anzahl der Moleküle außer von der Temperatur auch ausschließlich von der Dichte in der XOY-Ebene ab, und nicht von den Ableitungen der Dichte, während sie auch unabhängig ist von der Ausdehnung der Moleküle. Die unter 1. genannte Übertragung des Bewegungsmomentes ist also ebenso groß, wie wenn die XOY-Ebene läge inmitten einer homogenen Phase von der in dieser Ebene herrschenden Dichte, die aus punktförmigen Molekülen bestände. Aber bei solch einem Gase würde die unter 2. genannte Übertragung nicht bestehen, und also die Übertragung unter 1. dem totalen kinetischen Drucke gleich sein, und diese wäre da, wie bekannt RT/v; dieser Ausdruck ist in unserem Falle also der für den ersten Teil des kinetischen Druckes.

Wir wollen jetzt die Übertragung des Bewegungsmomentes durch Stöße berechnen.

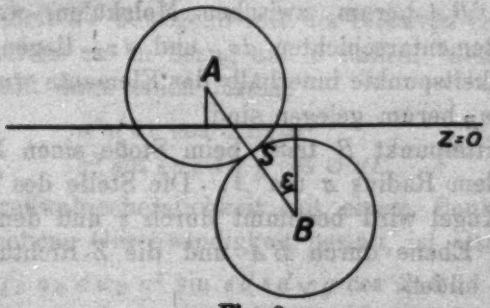


Fig. 2

In Fig. 2 stellen die Kreise A und B zwei solcher im Stoß begriffene Moleküle dar, deren Mittelpunkte zu beiden Seiten der XOY-Ebene liegen. Der Winkel, den die Linie BA mit der positiven Z-Richtung bildet, sei ε. S ist der gemeinschaftliche Schwerpunkt der zwei Moleküle.

Fig. 2a stellt das Geschwindigkeitsdiagramm vor. Die Punkte v_A und v_B geben die Geschwindigkeit vor dem Stoß an, v_s die Geschwindigkeit des Schwerpunktes.[1]) m ist der Linie BA aus Fig. 2 parallel gezogen. $v_A v_B$ bildet mit m einen Winkel ϑ. Setzen wir $v_A v_B = g$. Während des Stoßes bleibt v_s konstant. Von der relativen Geschwindigkeit $v_s v_A$ ändert nur die Komponente in der Richtung von m das

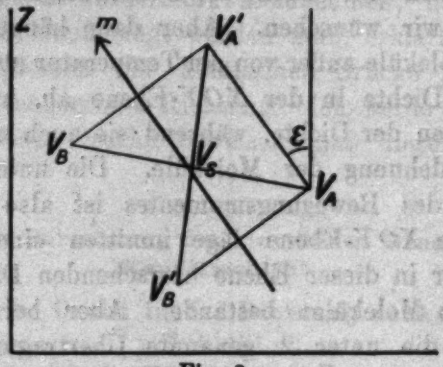


Fig. 2a

Zeichen, und es geht v_A also über in v_A'. $v_A v_A' = g \cos\vartheta$. Das Bewegungsmoment in der Z-Richtung nimmt also für das Molekül A durch den Stoß zu mit: $m v_A v_A' \cos\varepsilon = m g \cos\vartheta \cos\varepsilon$. Wir wollen jetzt berechnen, wieviel Stöße stattfinden in Richtungen innerhalb gewisser, näher anzugebender infinitesimalen Grenzen um BA herum, zwischen Molekülen, welche mit A und B in Elementarschichten dz_A und dz_B liegen, und deren Geschwindigkeitspunkte innerhalb der Elemente dw_A und dw_B um v_A und v_B herum gelegen sind.

Der Mittelpunkt B trifft beim Stoße einen Punkt einer Kugel mit dem Radius σ um A. Die Stelle des Treffpunktes auf dieser Kugel wird bestimmt durch ε und den Winkel φ, welchen die Ebene durch BA und die Z-Richtung mit der YOZ-Ebene bildet.

Die Oberfläche der Kugel können wir verteilen in Elemente $\sigma^2 d\lambda = \sigma^2 \sin\varepsilon d\varepsilon d\varphi$.

---

1) Das heißt der Vektor aus dem Ursprung des Koordinatensystems nach v_A stellt nach Richtung und Größe die Geschwindigkeit von A dar usw. Die Punkte v_A und v_B liegen im allgemeinen selbstverständlich nicht in einer Ebene durch die Z-Achse.

Die Linie $PQ\,(=\sigma d\varepsilon)$ in Fig. 3 ist der in der Ebene durch BA und die Z-Richtung, gelegene Durchschnitt durch ein solches Element.

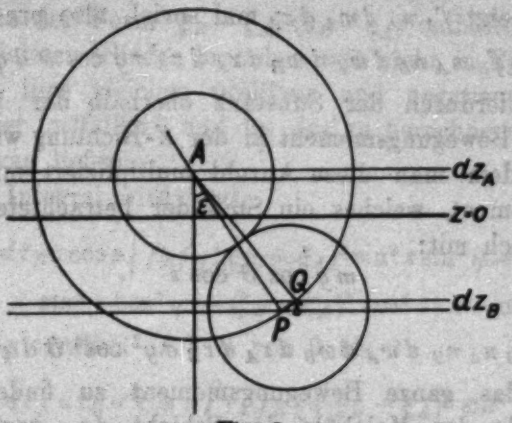


Fig. 3

Die Anzahl der Moleküle pro cm³ in der Höhe wie A sei n_A, die Fraktion dieser mit Geschwindigkeiten im Geschwindigkeitselement dw_A sei $f_A\,dw_A$. Dasselbe gilt für B.

Um zu ersehen, wie viele Male pro Sekunde eine Kugel mit dem Radius σ um A aus der Schicht dz_A von einem Mittelpunkte B getroffen wird in einem bestimmten Elemente $\sigma^2 d\lambda$ ihrer Oberfläche, denken wir uns einen Augenblick die Punkte B in Ruhe, und die Punkte A mit ihren Kugeln während der Zeit dt bewegend mit der relativen Geschwindigkeit $(-g)$, welche sie in bezug auf B haben. Jedes Element $\sigma^2 d\lambda$ durchläuft dann einen Raum:

$$\sigma^2 d\lambda g \cos\vartheta\, dt = \sigma^2 \sin\varepsilon d\varepsilon d\varphi g \cos\vartheta\, dt.$$

Seine Treffwahrscheinlichkeit mit einem Punkte B, der die hervorgehobene Geschwindigkeit besitzt, ist also:

$$f_B n_B dw_B \sigma^2 \sin\varepsilon d\varepsilon d\varphi g \cos\vartheta\, dt.$$

Alle Punkte B, welche das Element $\sigma^2 d\lambda$ treffen, liegen in der Schicht:

$$dz_B = \sigma \sin\varepsilon d\varepsilon.$$

Für die genannte Treffwahrscheinlichkeit können wir nun auch schreiben:

$$f_B n_B dw_B dz_B \sigma d\varphi g \cos\vartheta\, dt.$$

Die totale Anzahl der Stöße in der Richtung $d\lambda$ von Molekülen mit der hervorgehobenen Geschwindigkeit aus der Schicht dz_A (genommen pro cm²) mit denen aus der Schicht dz_B wird jetzt $f_A n_A dw_A dz_A$ mal soviel, also pro Zeiteinheit

$$f_A f_B n_A n_B dw_A dw_B dz_A dz_B \sigma g \cos\vartheta d\varphi.$$

Das hierdurch der Substanz oberhalb der XOY-Ebene mitgeteilte Bewegungsmoment in der Z-Richtung wird jetzt gefunden, indem man diese Anzahl multipliziert mit dem Bewegungsmoment, welches ein Stoß der betrachteten Art mitteilt, nämlich mit:

$$m g \cos\vartheta \cos\varepsilon$$

und ist also

$$m f_A f_B n_A n_B dw_A d\omega_B dz_A dz_B \sigma g^2 \cos^2\vartheta d\varphi \cos\varepsilon.$$

Um das ganze Bewegungsmoment zu finden, welches durch Stöße der Moleküle der Schicht dz_B gegen die der Schicht dz_A der Substanz oberhalb der XOY-Ebene mitgeteilt wird, muß obenstehender Ausdruck integriert werden über die ganzen Geschwindigkeitsräume von A und B, und nach φ. Hierbei muß man bemerken, daß $g^2\cos^2\vartheta$ eine Funktion der Geschwindigkeiten und von φ ist; $\cos\varepsilon$ ist konstant. Da bei jedem Wert von φ nur jene Geschwindigkeiten zum Stoße führen, wobei ϑ scharfwinklig ist und jeder Geschwindigkeitskombination (v_A, v_B), welche einen scharfen Winkel ϑ veranlaßt gegenüber eine Kombination $(-v_A, -v_B)$ steht, welche für ϑ das Supplement liefert, und also nicht mitzuzählen ist, während sie zu dem Integrale einen gleich großen Beitrag liefert wie ihr Gegenstück, werden wir nach der Integration durch zwei dividieren müssen.

Drücken wir erst $g^2\cos^2\vartheta$ aus in den Geschwindigkeitskomponenten und φ. Bezeichnen wir erstere durch ξ, η und ζ, dann sind die Richtungscosinus von $v_A v_B$:

$$\frac{\xi_B-\xi_A}{g}, \quad \frac{\eta_B-\eta_A}{g} \quad \text{und} \quad \frac{\zeta_B-\zeta_A}{g}.$$

Diejenige von m sind:

$$\sin\varepsilon\sin\varphi, \quad \sin\varepsilon\cos\varphi \quad \text{und} \quad \cos\varepsilon.$$

Also ist:

$$\cos\vartheta = \frac{\xi_B-\xi_A}{g}\sin\varepsilon\sin\varphi + \frac{\eta_B-\eta_A}{g}\sin\varepsilon\cos\varphi + \frac{\zeta_B-\zeta_A}{g}\cos\varepsilon.$$

und

$$g^2 \cos^2 \vartheta = (\xi_B - \xi_A)^2 \sin^2 \varepsilon \sin^2 \varphi + (\eta_B - \eta_A)^2 \sin^2 \varepsilon \cos^2 \varphi + (\zeta_B - \zeta_A)^2 \cos^2 \varepsilon + \text{Glieder},$$

die Produkte der Form $(\xi_B - \xi_A)(\eta_B - \eta_A)$ enthalten.

Diese letzten Glieder brauchen wir nicht in Rechnung zu bringen, da ihre gleichen positiven und negativen Beiträge gegeneinander fortfallen[1]) und für das zu berechnende Integral keinen Beitrag liefern.

Dieses Integral wird jetzt:

$$m n_A n_B dz_A dz_B \sigma \cos \varepsilon \int f_A f_B \{(\xi_B - \xi_A)^2 \sin^2 \varepsilon \sin^2 \varphi + (\eta_B - \eta_A)^2 \times \sin^2 \varepsilon \cos^2 \varphi + (\zeta_B - \zeta_A)^2 \cos^2 \varepsilon\} d\omega_A d\omega_B d\varphi$$

oder nach Integration nach φ von 0 bis 2π:

$$m n_A n_B dz_A dz_B \sigma \cos \varepsilon \int f_A f_B \{\pi (\xi_B - \xi_A)^2 \sin^2 \varepsilon + \pi (\eta_B - \eta_A)^2 \sin^2 \varepsilon + 2\pi (\zeta_B - \zeta_A)^2 \cos^2 \varepsilon\} d\omega_A d\omega_B,$$

und da

$$\int f_A f_B (\xi_B \xi_A)^2 d\omega_A d\omega_B = \int f_A f_B (\eta_B - \eta_A)^2 d\omega_A d\omega_B = \int f_A f_B (\zeta_B - \zeta_A)^2 d\omega_A d\omega_B,$$

bekommen wir:

$$2\pi m n_A n_B dz_A dz_B \sigma \cos \varepsilon \int f_A f_B (\xi_B - \xi_A)^2 d\omega_A d\omega_B.$$

Schreiben wir $(\xi_B - \xi_A)^2 = \xi_B^2 - 2\xi_B \xi_A + \xi_A^2$, und bemerken wir, daß das Glied mit dem Doppelprodukt nach der Integration fortfallen wird, während die anderen zwei Glieder gleich große Beiträge liefern werden, dann wird dieser Ausdruck:

$$4\pi m n_A n_B dz_A dz_B \sigma \cos \varepsilon \int f_A f_B \xi_A^2 d\omega_A d\omega_B.$$

Das zu berechnende Bewegungsmoment ist hiervon die Hälfte (siehe oben), und wird also, da

---

1) Bei der Komponentenkombination $(\xi_A, \eta_A, \zeta_A, \xi_B, \eta_B, \zeta_B)$ hat z. B. das Produkt $(\xi_B - \xi_A)(\eta_B - \zeta_A)$ entgegengesetzten Wert als bei $(-\xi_A, \eta_A, \zeta_A, -\xi_B, \eta_B, \zeta_B)$, während die andern in unserem Integral vorkommenden Faktoren, welche von den Geschwindigkeitskomponenten abhängig sind, nämlich f_A und f_B, durch eine Zeichenänderung der ξ nicht beeinflußt werden.

$\int f_B\, d\omega_B = 1$, $\int f_A\, \xi_A^2\, d\omega_A = \overline{\xi_A^2} = \frac{1}{3}\overline{c^2}$ [1]) und $\sigma \cos\varepsilon = z_A - z_B$, wiedergegeben durch die Formel:

$$\frac{2}{3}\pi m \overline{c^2} n_A n_B (z_A - z_B)\, dz_A\, dz_B.$$

Um jetzt den ganzen durch die Stöße verursachten normalen kinetischen Druck $P_{n,b}$ zu berechnen, muß dieser Ausdruck noch nach z_A und z_B integriert werden.

Bei einem bestimmten Wert von z_B müssen wir für die betrachteten Stöße mitzählen alle Werte von z_A zwischen 0 und $z_B + \sigma$. Alsdann müssen wir z_B alle Werte zwischen $-\sigma$ und 0 geben. Also ist:

$$P_{n,b} = \frac{2}{3}\pi m \overline{c^2} \int_{z_B=-\sigma}^{0} \int_{z_A=0}^{z_B+\sigma} n_A n_B (z_A - z_B)\, dz_A\, dz_B.$$

Setzen wir jetzt:

$$n_A = n + n' z_A + \frac{n''}{2} z_A^2,$$

und analog für B, dann ist

$$n_A n_B = n^2 + n n'(z_A + z_B) + \frac{n n''}{2}(z_A^2 + z_B^2) + n'^2 z_A z_B + \text{Glieder höheren Grades in den } z.$$

$$n_A n_B (z_A - z_B) = n^2 (z_A - z_B) + n n' (z_A^2 - z_B^2) + \frac{n n''}{2}(z_A^3 - z_B^3) + \left(\frac{n n''}{2} - n'^2\right)(z_A z_B^2 - z_A^2 z_B).$$

Bei der Integration nach z_A und z_B liefert das zweite Glied 0, weil jeder positive Beitrag, geliefert von einem $z_A^2 > z_B^2$ einem gleich großen negativen gegenüber steht. Nach Ausführung der übrigen Integrationen finden wir:

$$P_{n,b} = \frac{2}{3}\pi m \overline{c^2} \frac{\sigma^3}{3} n^2 + \frac{2}{3}\pi m \overline{c^2} \frac{\sigma^5}{15}\left(n n'' - \frac{1}{2} n'^2\right)$$

$$= \frac{2}{3}\pi n \sigma^3 \cdot \frac{1}{3} n m \overline{c^2} + \frac{2}{3}\pi n \sigma^3 \cdot \frac{1}{3} n m \overline{c^2} \frac{\sigma^2}{5} \cdot \frac{n n'' - \frac{1}{2} n'^2}{n^2}$$

$$= \frac{b}{v} \cdot \frac{RT}{v} + \frac{b}{v} \cdot \frac{RT}{v} \cdot \frac{\sigma^2}{5} \cdot \frac{\varrho \varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2}{\varrho^2}.$$

1) Die Geschwindigkeit eines willkürlichen Moleküls wollen wir mit c bezeichnen, da mit v schon das Volum bezeichnet wurde. Weil Temperaturgleichgewicht feststeht, ist $v_A^2 = c^2$ (d. h. das mittlere Geschwindigkeitsquadrat über das ganze Gefäß genommen).

Der totale kinetische Druck in normaler Richtung wird alsdann:

$$P_n = \frac{RT}{v} + P_{n,b} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right) + \frac{RTb\sigma^2}{5}\left(\varrho\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right),$$

oder

$$P_n = \frac{RT}{v-b} + \frac{RTb\sigma^2}{5}\left(\varrho\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right).$$

b) Der kinetische Druck in tangentialer Richtung

Man denke sich die X-Achse nach vorne, die Y-Achse nach rechts gerichtet. Wir müssen jetzt das Bewegungsmoment in der negativen Y-Richtung berechnen, welches in der Höhe $z = 0$, pro cm² der XOZ-Ebene, von der Substanz rechts von dieser Ebene derjenigen links von der Ebene mitgeteilt wird.

Wir müssen hierbei wieder unterscheiden:

1. Von Molekülmittelpunkten, welche die XOZ-Ebene passieren, wird ein Beitrag RT/v geliefert.

2. Durch die Stöße wird ein Beitrag $P_{t,b}$ übergebracht.

Der Veränderlichkeit der Dichte in der Z-Richtung wegen können wir nicht, wie wir das bei der Berechnung von $P_{n,b}$ machten, die Übertragung durch eine Ebene endlicher Größe betrachten, sondern wir müssen uns beschränken auf einen horizontalen Elementarstreifen der XOZ-Ebene längs der X-Achse, und berechnen das Bewegungsmoment, das die Moleküle A der links von diesem Streifen gelegenen Schicht empfangen von den Molekülen rechts von der XOZ-Ebene.

Wir wollen die Höhe von Streifen und Schicht mit dz_A bezeichnen, die Länge in der X-Richtung sei 1 cm; in der Y-Richtung müssen wir die Schicht betrachten bis auf eine Entfernung σ links von der XOZ-Ebene; weiter abgelegene Moleküle stoßen nicht mehr gegen jene, rechts von der XOZ-Ebene gelegenen.

Wir wollen jetzt erst den Teil der Schicht betrachten, dessen y zwischen zwei Werten y_A und $y_A + dy_A$ liegt, also ein Prisma mit Länge 1 cm und Durchschnitt $dy_A \cdot dz_A$.

Die Anzahl der Stöße pro Molekül A aus diesem Prisma, dessen Geschwindigkeit v_A ist, gegen Moleküle B mit Geschwindigkeiten im Elemente $d\omega_B$, und zwar solche Stöße, daß

der Mittelpunkt von B die Abstandssphäre von A trifft in einem Elemente $\sigma^2 d\lambda$, ist pro Sekunde:

$$f_B n_B d\omega_B \sigma^2 d\lambda g \cos\vartheta .^{1})$$

Das betrachtete Kugelelement befindet sich in einem, der X-Achse parallelen Prisma mit Durchschnitt

$$dy_B\, dz_B = \frac{x_B - x_A}{\sigma} \sigma^2 d\lambda .$$

Dieses Prisma schneidet aus der Kugel noch ein zweites Element heraus, dem ersten symmetrisch in bezug auf die Ebene $x = x_A$. Dieses zweite Element liefert gleichviel zum zu berechnenden Bewegungsmoment wie das erste.

Wir beschränken uns vorläufig auf die Stöße gegen das erstgenannte Element, das z. B. das an der Vorderseite der Kugel liegende sei. Die Anzahl der Stöße, welche genanntem Molekül A pro Sekunde von den Molekülen B mit Geschwindigkeiten in $d\omega_B$ und befindlich im Prisma $dy_B\, dz_B$, an der Vorderseite mitgeteilt werden, ist also:

$$f_B n_B d\omega_B \sigma^2 d\lambda g \cos\vartheta$$

oder

$$f_B n_B d\omega_B \frac{\sigma}{x_B - x_A} dy_B\, dz_B\, g \cos\vartheta .$$

Für alle Moleküle A aus dem Prisma $dy_A\, dz_A$ mit Geschwindigkeiten in $d\omega_A$ wird dieses

$$f_A f_B n_A n_B d\omega_A d\omega_B \frac{\sigma}{x_B - x_A} dy_A\, dz_A\, dy_B\, dz_B\, g \cos\vartheta .$$

Bei jedem dieser Stöße wird einem Molekül A mitgeteilt ein Bewegungsmoment $mg\cos\vartheta$ in der Richtung BA, also ein Betrag:

$$mg\cos\vartheta \frac{y_B - y_A}{\sigma}$$

der Y-Achse parallel. Für alle Stöße zusammen ist das also

$$mf_A f_B n_A n_B d\omega_A d\omega_B \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} dy_A\, dz_A\, dy_B\, dz_B\, g^2 \cos^2\vartheta .$$

Um das ganze Bewegungsmoment der Y-Achse parallel zu finden, welches durch Stöße der Moleküle B aus $dy_B dz_B$ gegen

1) Für die hier ohne Herleitung gegebenen Formeln vgl. man die Berechnung von $P_{n,b}$ in diesem § sub a.

die Vorderseite der Moleküle A aus dem Prisma $dy_A\,dz_A$ diesen Molekülen A mitgeteilt wird, müssen wir obigen Ausdruck über die Geschwindigkeitsräume integrieren, und den gefundenen Wert wegen der Forderung, das ϑ scharf sein muß, durch 2 dividieren. Da jedoch die Stöße gegen die Rückseite der Moleküle A einen gleichen Beitrag liefern, müssen wir, wenn wir diese mitrechnen wollen, nachher wieder mit 2 multiplizieren.

Das Elementarprisma $dy_B\,dz_B$ liefert also dem Prisma $dy_A\,dz_A$:

$$m n_A n_B \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}\,dy_A\,dz_A\,dy_B\,dz_B \int f_A f_B g^2 \cos^2\vartheta\,d\omega_A\,d\omega_B$$

oder

$$m n_A n_B \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}\,dy_A\,dz_A\,dy_B\,dz_B \int f_A f_B \{(\xi_B - \xi_A)\sin\varepsilon\sin\varphi + (\eta_B - \eta_A)\sin\varepsilon\cos\varphi + (\zeta_B - \zeta_A)\cos\varepsilon\}^2\,d\omega_A\,d\omega_B$$

oder

$$m n_A n_B \frac{y_B - y_A}{\sqrt{\sigma^2 - x_B^2 - (y_B - y_A)^2}}\,dy_A\,dz_A\,dy_B\,dz_B\,\frac{2}{3}\overline{c^2}$$

oder wenn wir

$$y_B - y_A = y;\quad z_B = z;\quad n_A = n;\quad n_B = n + n'z + \frac{n''}{2}z^2$$

setzen:

$$\frac{2}{3} m \overline{c^2} n \left(n + n'z + \frac{n''}{2}z^2\right) \frac{y}{\sqrt{\sigma^2 - y^2 - z^2}}\,dy_A\,dz_A\,dy\,dz.$$

Das totale Bewegungsmoment, welches durch Stöße von Molekülen rechts von der XOZ-Ebene, der Schicht links von dem Streifen von $dz_A \cdot 1\ \mathrm{cm}^2$ der XOZ-Ebene mitgeteilt wird, kann man jetzt finden, indem man obigen Ausdruck integriert nach y_A, y und z über diejenigen Werte dieser Veränderlichen, welche die genannten Stöße veranlassen.

Wir müssen also y_A das Intervall von $-\sigma$ bis 0 durchlaufen lassen. Bei gegebenem y_A muß sich die Projektion von B auf der YOZ-Ebene befinden innerhalb eines Kreises mit dem Radius σ und der Projektion A_1 von A als Mittelpunkt, und rechts von der Z-Achse, also innerhalb des Kreissegmentes PQR (Fig. 4).

Bei gegebenem y_A durchläuft y also das Intervall von $-y_A$ bis σ, und z wieder von $-\sqrt{\sigma^2 - y^2}$ bis $+\sqrt{\sigma^2 - y^2}$.

Schließlich müssen wir, um $P_{t,b}$, d. h. dasselbe Bewegungsmoment pro cm² zu finden, den Faktor dz_A fortlassen, und wir bekommen also:

$$P_{t,b} = \frac{2}{3} m\bar{c^2} n \int_{y_A=-\sigma}^{0} \int_{y=-y_A}^{\sigma} \int_{z=-\sqrt{\sigma^2-y^2}}^{+\sqrt{\sigma^2-y^2}} \left(n + n' z + \frac{n''}{n} z^2\right) \frac{y}{\sqrt{\sigma^2 - y^2 - z^2}} dy_A\, dy\, dz.$$

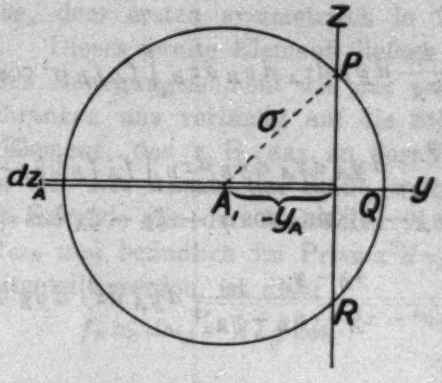


Fig. 4

Das Glied mit n' liefert 0, und wir finden nach Integration der übrigen Glieder:

$$P_{t,b} = \frac{2}{3} m\bar{c^2} n \left(n \cdot \frac{1}{3} \pi \sigma^3 + n'' \frac{1}{30} \pi \sigma^5\right)$$

$$= \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \cdot \frac{1}{3} n m\bar{c^2} + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \cdot \frac{1}{3} n m\bar{c^2} \frac{\sigma^2}{10} \frac{n''}{n}$$

$$= \frac{b}{v} \frac{RT}{v} + \frac{b}{v} \cdot \frac{RT}{v} \cdot \frac{\sigma^2}{10} \cdot \frac{\varrho''}{\varrho}.$$

Der totale kinetische Druck in tangentialer Richtung wird dann:

$$P_t = \frac{RT}{v} + P_{t,b} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right) + \frac{RTb\sigma^2}{10} \varrho\varrho'',$$

oder

$$P_t = \frac{RT}{v-b} + \frac{RTb\sigma^2}{10} \varrho\varrho''.$$

Wir wollen noch bemerken, daß obenstehende Herleitungen für P_n und P_t ebenso wie die von Hulshof für A_n und A_t, nicht nur ihre Gültigkeit haben für eine Kapillarschicht ohne

Schwerkraft, aber in allen Fällen, in welchen die Dichte nur in einer Richtung veränderlich ist, also z. B. auch für eine Flüssigkeit, ein Gas oder eine horizontale Übergangsschicht unter dem Einfluß der Schwerkraft.

§ 7. Herleitung der Formel für die Oberflächenspannung und der Gleichgewichtsbedingung nach der Hulshofschen Methode mit Berücksichtigung der Differenz zwischen den kinetischen Drucken in tangentialer und normaler Richtung

Wie wir in § 5 sahen, wäre nach Hulshof die Differenz zwischen den resultierenden Drucken:

$$p_n - p_t = (P - A_n) - (P - A_t) = A_t - A_n.$$

Des im vorigen Paragraphen hergeleiteten Unterschieds zwischen P_n und P_t wegen, muß diese Gleichung abgeändert werden in:

$$p_n - p_t = (P_n - A_n) - (P_t - A_t) = A_t - A_n + P_n - P_t.$$

Nach Substitution der für A_t, A_n, P_n und P_t gefundenen Werte folgt hieraus:

$$p_n - p_t = \frac{c_2}{2}(\varrho'^2 - \varrho\,\varrho'') + \frac{R\,T\,b\,\sigma^3}{10}(\varrho\,\varrho'' - \varrho'^2)$$

oder

$$\gamma_s = \frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{R\,T\,b\,\sigma^3}{5}\right)(\varrho'^2 - \varrho\,\varrho'').$$

Dieser auf rein kinetischem Wege erhaltene Ausdruck stimmt völlig überein mit dem in § 4 auf thermodynamischem Wege gefundenen.

Mit Hilfe des für P_n gefundenen Wertes können wir auch noch eine neue Bestätigung der für die Gleichgewichtsbedingung gefundenen Form bekommen. Ein vertikales Säulchen kann nur im Gleichgewicht sein, wenn der Druck oben und unten gleich groß ist, und p_n muß also einen konstanten, von z unabhängigen Wert haben, der dem Werte von p in der Flüssigkeit gleich ist:

$$p_n = p_1,$$

und also

$$dp_n = 0.$$

Nun ist

$$P_n = P(\varrho) + \frac{R\,T\,b\,\sigma^3}{5}\left(\varrho\,\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right)$$

und

$$A_n = A(\varrho) + c_2\left(\varrho\,\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right),$$

also

$$p_n = P_n - A_n = p(\varrho) - \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\left(\varrho\,\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right).$$

Aus $dp_n = 0$ folgt also:

$$dp(\varrho) = \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right) d\left(\varrho\,\varrho'' - \frac{1}{2}\varrho'^2\right)$$

$$= \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\varrho\, d\varrho''$$

$$d\mu(\varrho) = v\, dp(\varrho) = \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right) d\varrho'',$$

oder

$$\mu(\varrho) - \mu_1 = \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\varrho''.$$

§ 8. Vom thermodynamischen Potentiale in der Kapillarschicht

Im Zusammenhang mit den in diesem Kapitel für verschiedene Größen hergeleiteten Werten will ich noch einige Bemerkungen machen über die verschiedenen Auffassungen über das thermodynamische Potential in der Kapillarschicht. Im van der Waals-Kohnstammschen Lehrbuch wird die Funktion $\mu(\varrho)$ als das thermodynamische Potential in der Schicht betrachtet. Da die Gleichgewichtsbedingung nach van der Waals sen. die Form

$$\mu(\varrho) - c_2\varrho'' = \mu_1$$

hatte, und $-c_2\varrho''$ das Potential der Kapillarkräfte ist, wurde nun diese Gleichgewichtsbedingung so in Worte gebracht, daß die Summe des thermodynamischen Potentials (oder des „Dichtigkeitspotentials") und des Potentials der Kapillarkräfte in der Kapillarschicht konstant sei. Diese Formulierung ist analog mit dem, welches man über das Potential eines Gases unter Einwirkung äußerer Kräfte sagen kann.

In der Gleichgewichtsbedingung in der korrigierten Form

$$\mu(\varrho) - c^2\varrho'' + \frac{RTb\sigma^3}{5}\varrho'' = \mu_1$$

besteht aber das linke Glied nicht mehr ausschließlich aus den zwei genannten Potentialen, und die obige Formulierung der Gleichgewichtsbedingung ist also unrichtig.

Da das totale Potential sich also nicht, wie van der Waals und Kohnstamm meinten, in zwei verschiedene Potentiale spalten läßt, ist es auch wohl zweckmäßiger, dem ganzen linken Gliede statt der Funktion $\mu(\varrho)$ den Namen des thermodynamischen Potentials beizulegen. Dieses ist in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von Hulshof, welcher bemerkte, daß man das linke Glied in der Form

$$\varepsilon - \tau\eta + p_t v$$

schreiben könne, und daß also das überall konstante thermodynamische Potential in der Kapillarschicht dieselbe Form wie in der homogenen Phase habe, wenn man nur für den Druck den tangentialen nehme. Dieses bleibt auch nach Anbringung der in den vorigen Paragraphen berechneten Korrektionen richtig. Dieses läßt sich, außer durch Substitution der korrigierten Werte, auch wie folgt einsehen:

Es ist

$$\gamma_2 = (\varepsilon - T\eta + p_n v - \mu_1)\varrho\,,$$

aber auch

$$\gamma_2 = p_n - p_t\,,$$

also:

$$\varepsilon - T\eta + p_n v - \mu_1 = (p_n - p_t)v\,,$$

oder

$$\varepsilon - T\eta + p_t v = \mu_1.$$

Aus diesem Beweis geht hervor, daß letztere Gleichung auch bei genaueren Annäherungen für ε, η und p_t richtig bleibt. Wir müssen aber leider darauf hinweisen, daß die Gleichung $\gamma_2 = (\varepsilon - T\eta + p_n v - \mu_1)\varrho$ noch nicht strenge bewiesen wurde (vgl. Kap. I, S. 1083 u. 1084).

Daß das thermodynamische Potential immer, wenn nur in einer Richtung Dichtigkeitsänderungen auftreten (also auch in einer horizontalen Kapillarschicht unter Einfluß der Schwerkraft), $\varepsilon - T\eta + p_t v$ ist, kann man auch (wenn auch leider wieder nicht ganz strenge) in derselben Weise zeigen, wie daß in einer homogenen Phase $\mu = \varepsilon - T\eta + pv$.

Wenn wir nämlich in einer bestimmten Elementarschicht der Masse m die Gesamtentropie mit H, die Gesamtenergie mit E, und das totale Volum mit V bezeichnen, dann ist das thermodynamische Potential, das nach dem Gibbsschen Gleichgewichtsprinzip konstant sein muß:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H}.$$

Denken wir uns nun die Kapillarschicht in tangentialer Richtung ein wenig vergrößert, während wir durch Wärmezufuhr von außen sorgen, daß die Temperatur ungeändert bleibt. Der Zustand in allen Elementarschichten bleibt dann auch ungeändert; sie werden nur alle in horizontaler Richtung ein wenig vergrößert. Wenn nun das Volum der hervorgehobenen Elementarschicht hierbei mit dV zunimmt, ändert sich die Energie um

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} dm + T\,dH - p_t\,dV.$$

Verfolgen wir nun die Vergrößerung der Kapillarschicht bis zur Verdoppelung ihrer Oberfläche, dann ist die totale Energiezunahme unserer Elementarschicht:

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} m + TH - p_t V,$$

und es ist also:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} = \frac{E - TH + p_t V}{m} = \varepsilon - T\eta + p_t v.$$

Die schwache Stelle in dieser Beweisführung ist der Koeffizient von dm im Ausdruck für dE. Wir setzten diesen Koeffizienten gleich $\left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H}$, aber dieser Differentialquotient bezieht sich eigentlich auf die Änderung, welche die Energie erfährt, wenn nur die Masse der hervorgehobenen Elementarschicht ein wenig vermehrt wird, während das Glied mit dm im Ausdruck für dE die Änderung von E zufolge aller Massenänderungen, also auch derjenigen in der Umgebung unserer Elementarschicht wiedergeben muß. Wir müßten also eigentlich noch untersuchen, ob der Wert, den wir für $\partial E/\partial m$ finden würden, wenn wir den Änderungen in der Umgebung Rechnung trügen, dem $\left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H}$ gleich ist. Dieser Beweis wird wahrscheinlich nicht auf rein thermodynamischem Wege, also ohne kinetische Betrachtungen über H, möglich sein.

Trotz dieser Unvollständigkeit scheint mir aber die obige Betrachtungsweise Einsicht zu gewähren in den Grund, weshalb im μ nur das p_t und nicht das p_n auftritt. Es liegt dieses daran, daß wir die Kapillarschicht in tangentialer Richtung in solcher Weise vergrößern können, daß die Phase in einer

horizontalen Elementarschicht ihrer Art nach ungeändert bleibt, weshalb die Differentialgleichung

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} dm + T\,dH - p_t\,dV$$

zur Gleichung

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} m + TH - p_t V$$

integriert werden kann. Bei einer infinitesimalen Vergrößerung der Elementarschicht in normaler Richtung wird die Differentialgleichung:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H} dm + T\,dH - p_n\,dV,$$

aber diese Gleichung kann nicht in derselben Weise wie die vorige integriert werden, weil sich bei vertikaler Vergrößerung unserer Phase die Struktur der Kapillarschicht ändert, und also $\left(\frac{\partial E}{\partial m}\right)_{V,H}$ und p_n keine Konstanten sind.

Kapitel III

Die Änderung der Formeln in zweiter Annäherung

§ 1. Berechnung des verfügbaren Raumes in der Kapillarschicht mit Berücksichtigung der gegenseitigen Überdeckung der Abstandssphären

Wir gaben im § 1 des vorigen Kapitels eine Berechnung des verfügbaren Raumes in der Kapillarschicht. Dabei wurde untersucht, welcher Teil eines Quadratzentimeters aus einer in jener Schicht gelegenen Ebene ausgeschnitten wurde von den Abstandssphären der zu beiden Seiten jener Ebene gelegenen Moleküle. Bei dieser Berechnung haben wir einfach alle Kreisinhalte, welche von den verschiedenen Abstandssphären ausgeschnitten werden, summiert. Hierbei ist der Tatsache keine Rechnung getragen, daß die Abstandssphären zweier oder mehrerer Moleküle oft teilweise übereinander fallen und daß hierdurch dasselbe der Fall ist bei einem Teile der ausgeschnittenen Kreise. Diese Tatsache hat, wie man aus den Berechnungen für homogene Phasen weiß, bei den größeren Dichten einen großen Einfluß. Wir wollen jetzt unsere Berechnungen wiederholen, indem wir dieser gegenseitigen Überdeckung der Kreise Rechnung tragen. Wir wollen uns jedoch beschränken auf die Überdeckung von je zwei Kreisen und

die Fälle, in welchen ein Teil unserer Ebene von drei oder mehr Kreisen bedeckt wird, außer Betrachtung lassen.

Der Mittelpunkt A eines gewissen Moleküls befinde sich in einer Höhe zwischen a und $a + da$, ein anderer B; zwischen b und $b + db$ oberhalb der Ebene $z = 0$. Die horizontale Entfernung zwischen A und B sei c (vgl. Fig. 5).

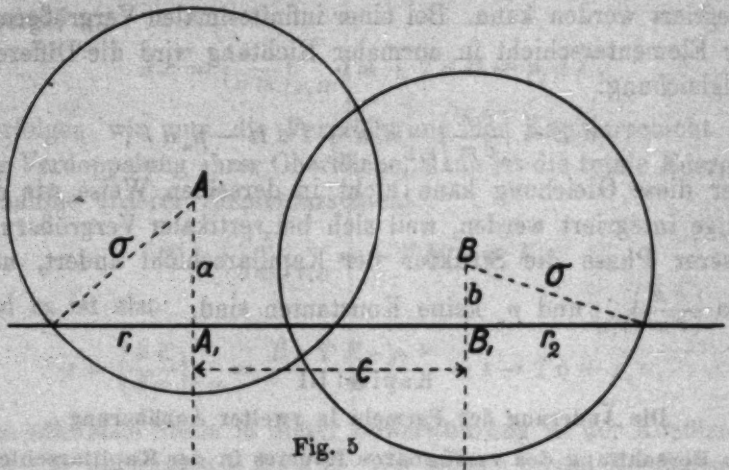


Fig. 5

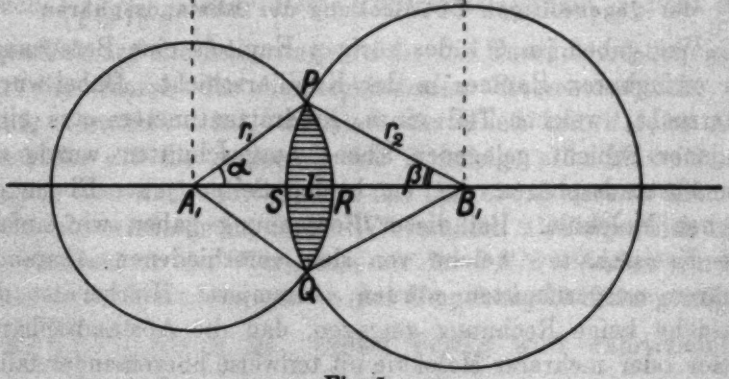


Fig. 5a

In Fig. 5a sehen wir die von den Abstandssphären ausgeschnittenen Kreise, wir müssen das linsenförmige Segment l, welches sie gemeinschaftlich haben, berechnen. Aus der Figur zeigt sich:

$$l = \text{Sektor } A_1 PRQ + \text{Sektor } B_1 PSQ - \diamond A_1 PB_1 Q$$

oder

$$l = \frac{2\alpha}{360}\pi r_1^2 + \frac{2\beta}{360}\pi r_2^2 - 2 \cdot \Delta A_1 B_1 P.^{1})$$

Bezeichnen wir die halbe Summe der Seiten von $\Delta A_1 B_1 P$ mit s, dann ist:

$$\operatorname{tg}\frac{1}{2}\alpha = \sqrt{\frac{(s-r_1)(s-c)}{s(s-r_2)}}$$

$$\operatorname{tg}\frac{1}{2}\beta = \sqrt{\frac{(s-r_2)(s-c)}{s(s-r_1)}}$$

und

$$\Delta A_1 B_1 P = \sqrt{s(s-r_1)(s-r_2)(s-c)}.$$

Setzen wir die Anzahl der Molekülmittelpunkte A zwischen a und $a+da$ pro Quadratzentimeter der Schicht $n_a da$; analog für B.

Die Anzahl der Mittelpunkte B aus der Schicht db, für welche die horizontale Entfernung $A_1 B_1$ von einem bestimmten Molekül A zwischen c und $c+dc$ liegt, ist annähernd:

$$2\pi c\,dc\,n_b\,db.^{2})$$

Zu allen Molekülen A aus der Schicht da gehören also:

$$n_a da \cdot 2\pi c\,dc\,n_b\,db$$

Moleküle B aus der Schicht db, deren horizontaler Abstand zwischen c und $c+dc$ liegt. Das totale gemeinschaftliche Gebiet der von den Abstandssphären A herausgeschnittenen

---

1) Ich denke α und β in Geraden wegen der Einrichtung der später zu benutzenden Tafeln.

2) Bei der Aufstellung dieses Ausdrucks verhalten wir uns als ob die Wahrscheinlichkeit, daß B_1 sich in einem Element des Ringes $2\pi c\,dc$ um A_1 befände, gleich groß wäre, als ob B_1 sich in einem willkürlichen gleich großen Element des Quadratzentimeters befände. Dabei ist aber der Tatsache keine Rechnung getragen, daß für B nicht die ganze Schicht db, sondern nur ein Teil derselben verfügbar ist und daß das Verhältnis des verfügbaren und des Gesamtraums im Ring $2\pi c\,dc$ nicht dasselbe ist wie im übrigen Teil des Raumes. Der hierdurch entstandene Fehler wird jedoch in b/v von höherem Grade sein als das Glied, mit welchem wir uns befassen und darf also ebensogut vernachlässigt werden wie das Glied, das durch Inachtnahme der dreifachen Überdeckung entstehen würde. Auch ist noch zu bemerken, daß wir bei der Aufstellung des Ausdrucks $2\pi c\,dc\,n_b\,db$ der Gruppenbildung durch Attraktion keine Rechnung trugen.

Kreise mit den von den Abstandssphären B herausgeschnittenen ist also:

$$g_1 = n_a n_b \, da \, db \cdot 2\pi \int l \, c \, dc \, (= g \, da \, db).$$

Die Integration muß zwischen näher zu bestimmenden Grenzen von c, die Funktion von a und b sind, erstreckt werden.

Nun ist

$$l = \frac{\pi r_1^2}{90} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{(s-r_1)(s-c)}{s(s-r_2)}} + \frac{\pi r_2^2}{90} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{(s-r_2)(s-c)}{s(s-r_1)}} - 2\sqrt{s(s-r_1)(s-r_2)(s-c)},$$

also eine so komplizierte Funktion von c, daß es wohl unmöglich sein wird, die Integration auszuführen.

Wir werden deshalb g für eine Anzahl Wertekombinationen (a, b) mittels näherungsweiser Quadratur numerisch berechnen.

Das totale gemeinschaftliche Gebiet G aller aus $z = 0$ herausgeschnittenen Kreise wird dann berechnet werden müssen durch Integration von g nach a und b. Auch diese Integration werden wir, da wir g nur für einige diskrete Werte von a und b kennen lernen werden, durch eine näherungsweise Quadratur ersetzen müssen. Die Abstandssphären schneiden die Ebene $z = 0$ für Werte von a und b zwischen $-\sigma$ und $+\sigma$. Ich werde nun den Wert von g berechnen für alle Wertekombinationen (a, b) aus

$$\begin{cases} a = +\sigma, +\frac{3}{4}\sigma, +\frac{1}{2}\sigma, +\frac{1}{4}\sigma, 0, -\frac{1}{4}\sigma, -\frac{1}{2}\sigma, -\frac{3}{4}\sigma, -\sigma \\ b = +\sigma, +\frac{3}{4}\sigma, +\frac{1}{2}\sigma, +\frac{1}{4}\sigma, 0, -\frac{1}{4}\sigma, -\frac{1}{2}\sigma, -\frac{3}{4}\sigma, -\sigma \end{cases}$$

Das Intervall, das c bei einer solchen Wertekombination durchläuft, werden wir jedesmal in vier gleiche Teile verteilen, und wir werden also den Wert des Integrandes $c\,l$ mit Inbegriff der Endwerte jedesmal für fünf Werte von c berechnen.

Unter den angegebenen Kombinationen gibt es solche, bei welchen $a = b$. Man könnte meinen, daß es nötig sei, in solchen Fällen der Formel für g noch einen Faktor $\frac{1}{2}$ zuzufügen, da die Anzahl der Paare (A, B), für welche A und B in derselben Schicht $da = db$ liegen, statt $n_a^2 da^2$ nur $\frac{1}{2} n_a^2 da^2$ ist. Diesen Faktor $\frac{1}{2}$ können wir aber vorläufig fortlassen: wenn wir später bei der Berechnung von G sowohl a wie b

von $-\sigma$ bis $+\sigma$ variieren, werden wir gerade die Beiträge der Schichten mit verschiedenem a und b doppelt zählen, weil wir erst die Moleküle der einen Schicht als Moleküle A und die der anderen Schicht als B betrachten werden, und nachher wieder umgekehrt, während dieses nicht geschehen wird bei den Beiträgen, die wir bekommen aus den Kombinationen, bei denen A und B in derselben Schicht liegen. Es genügt also, wenn wir nach der Integration nach a und b dem ganzen Integrale den Faktor $\frac{1}{2}$ zufügen.

Die Berechnung von l verläuft in einigen Fällen einfacher als nach den obigen Formeln, z. B. wenn $a = b$ oder $a = -b$, weil dann das Dreieck $A_1 B_1 P$ gleichschenklig ist. Wenn a und b entgegengesetztes Zeichen haben, kommt es einige Male vor, daß die zwei Kreise sich ganz decken, oder daß der eine Kreis ganz innerhalb des andern liegt; in diesen Fällen ist l natürlich einfach dem kleinsten Kreise gleich. Ich werde jetzt eine Übersicht über die Berechnung der g geben. Das zu einer Kombination ($a = p\sigma$, $b = q\sigma$) gehörende g werde ich mit $g_{p,q}$ bezeichnen

I. $a = \sigma$. Die Abstandssphäre von A berührt die Ebene $z = 0$. Hieraus folgt, daß für jeden Wert von b, $g = 0$, also:

$$g_{1,1} = g_{1,\frac{3}{4}} = g_{1,\frac{1}{2}} = \dots = g_{1,-1} = 0.$$

II. $a = \frac{3}{4}\sigma$. 1. $b = \sigma$. Die Abstandssphäre von B berührt $z = 0$, also $g_{\frac{3}{4},1} = 0$.

2. $b = \frac{3}{4}\sigma$. Hier liegt ein Fall vor, in dem das $\triangle A_1 B_1 P$ aus Fig. 5a gleichschenklig ist;

$$r_1 = r_2 = \sqrt{\sigma^2 - a^2} = 0{,}661\,\sigma.$$

Der kleinstmögliche Wert für c ist derjenige, bei dem die Moleküle sich berühren, und also $AB = \sigma$ ist. Da A und B in derselben Höhe liegen, ist dann im hier betrachteten Falle auch $c = \sigma$, oder $c = 1{,}512\,r_1$. Der größtmögliche Wert von c ist derjenige, bei dem die Überdeckung der Kreise endet, bei dem sich also die Kreise äußerlich berühren. Dieses ist der Fall für $c = 2r_1$. Wir berechnen also cl bei den äquidistanten Werten:

$$c_1 = 1{,}512\,r_1, \quad c_2 = 1{,}634\,r_1, \quad c_3 = 1{,}756\,r_1,$$
$$c_4 = 1{,}878\,r_1, \quad c_5 = 2\,r_1.$$

Beim letztgenannten Werte ist $l = 0$, und also auch $c_5 l_5 = 0$.

Für die übrigen findet man:

$$c_1 l_1 = 0{,}65\, r_1^3, \quad c_2 l_2 = 0{,}47\, l_1^3, \quad c_3 l_3 = 0{,}28\, r_1^3, \quad c_4 l_4 = 0{,}10\, r_1^3.$$

Nun ist annähernd

$$\int_{c_1}^{c_6} c\, l\, dc = \tfrac{1}{2} \cdot \tfrac{1}{4}(c_6 - c_1)(c_1 l_1 + 2c_2 l_2 + 2c_3 l_3 + 2c_4 l_4 + c_5 l_5)$$
$$= 0{,}061\, r_1 \cdot 2{,}35\, r_1^3 = 0{,}143\, r_1^4 = 0{,}143 \cdot 0{,}661^4\, \sigma^4$$
$$= 0{,}03\, \sigma^4.$$

Hieraus folgt:

$$g_{1/2,\,1/4} = 0{,}03\, \sigma^4 \cdot 2\pi\, n_a\, n_b.$$

In ähnlicher Weise findet man die Koeffizienten der g bei den übrigen Kombinationen (a, b). Man braucht sie glücklicherweise nicht alle absonderlich zu berechnen; da

$$g_{p,q} = g_{q,p} = g_{-p,-q} = g_{-q,-p}.$$

Man kann die Resultate der Berechnungen in folgender Tabelle zusammenfassen, in der jeder Koeffizient mit 100 multipliziert ist:

b/σ \ a/σ	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{4}$	-1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{3}{4}$	0	3	12	25	41	62	50	32	0
$\frac{1}{2}$	0	12	26	41	56	70	95	50	0
$\frac{1}{4}$	0	25	41	50	63	68	70	62	0
0	0	41	56	63	65	63	56	41	0
$-\frac{1}{4}$	0	62	70	68	63	50	41	25	0
$-\frac{1}{2}$	0	50	95	70	56	41	26	12	0
$-\frac{3}{4}$	0	32	50	62	41	25	12	3	0
-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Bezeichnen wir also die Koeffizienten der g mit f, dann ist z. B. $f_{1/2,\,1/4} = 0{,}41$. Das gesamte gemeinschaftliche Gebiet aller aus $z = 0$ herausgeschnittenen Kreise ist nun:

$$G = \tfrac{1}{2} \int_{-\sigma}^{+\sigma} \int_{-\sigma}^{+\sigma} g\, da\, db$$

(der Faktor $\frac{1}{2}$ wurde oben besprochen).

In dieser Formel ist

$$g = f \cdot 2\pi\, n_a\, n_b.$$

Setzen wir

$$n_a = n + n' a + \frac{n''}{2} a^2 \ldots$$

und

$$n_b = n + n' b + \frac{n''}{2} b^2 \ldots,$$

dann ist, wenn wir Glieder von höherer als der 2. Ordnung in a und b vernachlässigen:

$$n_a n_b = n^2 + n n' a + n n' b + \frac{n n''}{2} a^2 + \frac{n n''}{2} b^2 + n'^2 a b,$$

also:

$$\begin{aligned} G &= \pi \sigma^4 \Big(n^2 \iint f \, da \, db + n n' \iint f a \, da \, db + n n' \iint f b \, da \, db \\ &= \pi \sigma^4 (\quad J_1 \quad + \quad J_2 \quad + \quad J_3 \\ &+ \frac{n n''}{2} \iint f a^2 \, da \, db + \frac{n n''}{2} \iint f b^2 \, da \, db + n'^2 \iint f a b \, da \, db \Big) \\ &+ \quad J_4 \quad + \quad J_5 \quad + \quad J_6 \quad). \end{aligned}$$

Nun ist $J_2 = J_3 = 0$, weil jedem Elemente $da\,db$, in dem fa (bzw. fb) einen positiven Wert annimmt ein anderes gegenübersteht, in dem fa (bzw. fb) den entgegengesetzten Wert hat, nämlich das Element mit entgegengesetztem a und b. J_6 fällt nicht weg, weil

$$f_{a,b} \cdot a b = f_{-a,-b} \cdot -a \cdot -b,$$

auch im Zeichen, und

$$f_{a,b} \, a b \neq - f_{a,-b} \, a \cdot -b.$$

Weiter folgt aus $f_{a,b} = f_{b,a}$, daß $J_4 = J_5$.
Also ist

$$\begin{aligned} G &= \pi \sigma^4 n^2 \iint f \, da \, db + \pi \sigma^4 n n'' \iint f a^2 \, da \, db \\ &= \pi \sigma^4 n^2 i_1 \qquad + \pi \sigma^4 n n'' i_2 \\ &\qquad\qquad + \pi \sigma^4 n'^2 \iint f a b \, da \, db \\ &\qquad\qquad + \pi \sigma^4 n'^2 i_3 . \end{aligned}$$

Wir werden jetzt die Integrale wieder durch Summen ersetzen.

$$i_1 = \int_{a=-\sigma}^{\sigma} \int_{b=-\sigma}^{\sigma} f \, da \, db = \int_{a=-\sigma}^{\sigma} da \cdot \tfrac{1}{2} \Delta b \, (f_{a/\sigma,-1} + 2 f_{a/\sigma,-3/4} + 2 f_{a/\sigma,-1/2} + \ldots + 2 f_{a/\sigma,3/4} + f_{a/\sigma,1}),$$

oder, da $\Delta b = \frac{1}{4} \sigma$ und $f_{a/\sigma,-1} = f_{a/\sigma,+1} = 0$:

$$i_1 = \frac{\sigma}{4} \cdot \int_{a=-\sigma}^{\sigma} da \sum_{b=-\sigma}^{+\sigma} f_{a,b}$$

$$= \frac{\sigma}{4} \cdot \frac{1}{2} \Delta a \left(\sum_b f_{-1,\, b/\sigma} + 2 \sum_b f_{-1/2,\, b/\sigma} + \cdots \sum_b f_{1,\, b/\sigma} \right),$$

oder, da auch $\Delta a = \frac{1}{4}\sigma$ und $f_{-1,\, b/\sigma} = f_{1,\, b/\sigma} = 0$:

$$i_1 = \frac{\sigma^2}{16} \sum_a \sum_b f_{a/\sigma,\, b/\sigma},$$

oder kürzer:

$$i_1 = \frac{\sigma^2}{16} \sum f.$$

Ähnlich ist

$$i_2 = \frac{\sigma^2}{16} \sum f a^2 \quad \text{und} \quad i_3 = \frac{\sigma^2}{16} \sum f a b.$$

Aus der Tab. 1 folgt: $100 \sum f = 2293$, also $\sum f = 23$, und es ist also

$$i_1 = \frac{23}{16} \sigma^2 = 1{,}4\, \sigma^2.$$

Mit Hilfe derselben Tabelle findet man $\sum f a^2 = 4{,}8\, \sigma^2$ und $\sum f a b = -1{,}68\, \sigma^2$, und also

$$i_2 = 0{,}30\, \sigma^4, \qquad i_3 = -0{,}105\, \sigma^4.$$

Schließlich wird dann

$$G = 1{,}4\, \pi \sigma^6 n^2 + 0{,}30\, \pi \sigma^8 n n'' - 0{,}105\, \pi \sigma^8 n'^2.$$

Setzen wir

$$\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 = \frac{b}{v},$$

dann ist

$$n^2 \sigma^6 = \frac{b^2}{v^2} \cdot \frac{9}{4\pi^2},$$

und

$$G = \frac{9 \cdot 1{,}4}{4\pi} \cdot \frac{b^2}{v^2} + \frac{9 \cdot 0{,}3\, \sigma^2}{4\pi} \cdot \frac{b^2}{v^2} \cdot \frac{n''}{n} - \frac{9 \cdot 0{,}105\, \sigma^2}{4\pi} \cdot \frac{b^2}{v^2} \cdot \frac{n'^2}{n^2}$$

oder

$$G = 1{,}0 \frac{b^2}{v^2} + 0{,}21\, \sigma^2 \frac{b^2}{v^2} \frac{\varrho''}{\varrho} - 0{,}08\, \sigma^2 \frac{b^2}{v^2} \frac{\varrho'^2}{\varrho^2}.$$

Der in Kap. II, § 1 für den verfügbaren Raum pro Kubikzentimeter gefundene Ausdruck

$$1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\, \sigma^2 \varrho''}{5}$$

muß nun, um die gegenseitige Überdeckung in Rechnung zu bringen, mit G vermehrt werden, und wird also:

$$1-\frac{2b}{v}+1{,}0\,\frac{b^2}{v^2}-\frac{\sigma^2}{5}\cdot\frac{b}{v}\cdot\frac{\varrho''}{\varrho}+0{,}21\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\frac{\varrho''}{\varrho}-0{,}08\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\frac{\varrho'^2}{\varrho^2}.$$

Der verfügbare Raum pro Gramm ist v-mal so groß, und also:

$$v_b=v\left(1-\frac{2b}{v}+1{,}0\,\frac{b^2}{v^2}-\frac{\sigma^2}{5}\,\frac{b}{v}\,\frac{\varrho''}{\varrho}+0{,}21\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\,\frac{\varrho''}{\varrho}-0{,}08\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\,\frac{\varrho'^2}{\varrho^2}\right).$$

Für den besonderen Fall einer homogenen Phase würde hieraus folgen:

$$v_b=v\left(1-\frac{2b}{v}+1{,}0\,\frac{b^2}{v^2}\right).$$

Auf einfacherem Wege findet man, daß der exakte Wert des letzten Koeffizienten in dieser Formel $\frac{17}{16}$ ist.[1]) Unser 1,0 ist hiermit in befriedigender Übereinstimmung; wir werden es weiterhin durch den exakten Wert ersetzen. Der Koeffizient 0,21 wird wahrscheinlich prozentisch ungefähr ebensoviel zu klein sein als der Koeffizient 1,0; 0,22 wäre also vielleicht richtiger. Da die Formel wegen des Weglassens der höheren Potenzen von b/v doch nur annähernd richtig ist, werden wir aber einfachheitshalber diesen Koeffizienten durch $\frac{1}{5}$ ersetzen, und schreiben also:

$$v_b=v\left(1-\frac{2b}{v}+\frac{17}{16}\,\frac{b^2}{v^2}-\frac{\sigma^2}{5}\cdot\frac{b}{v}\cdot\frac{\varrho''}{\varrho}+\frac{\sigma^2}{5}\cdot\frac{b^2}{v^2}\cdot\frac{\varrho''}{\varrho}-0{,}08\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\cdot\frac{\varrho'^2}{\varrho^2}\right).$$

§ 2. Die Gleichgewichtsbedingung

Im Kapitel II, § 3 sahen wir, daß die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe des Boltzmannschen Raumverteilungsgesetzes gefunden wird in der Form:

$$2\varepsilon-RT\log v_b=\mu_1.$$

Mit $\varepsilon=\varepsilon(\varrho)-\frac{c_2}{2}\varrho''$ und dem oben für v_b gefundenen Wert wird diese nach Entwicklung des Logarithmus:

---

1) L. Boltzmann, Gastheorie II, § 59.

$$2\varepsilon(\varrho) - c_2\varrho'' - RT\Big(\log v - 2\frac{b}{v} - \frac{15}{16}\frac{b^2}{v^2} - \frac{\sigma^2}{5}\frac{b}{v}\frac{\varrho''}{\varrho} - \frac{\sigma^2}{5}\frac{b^2}{v^2}\frac{\varrho''}{\varrho} - 0{,}08\,\sigma^2\frac{b^2}{v^2}\frac{\varrho'^2}{\varrho^2} - \frac{\sigma^4}{50}\frac{b^2}{v^2}\frac{\varrho''^2}{\varrho^2}\Big) = \mu_1,$$

oder, da die linke Seite dieser Gleichung ohne die Glieder mit ϱ' und ϱ'' das thermodynamische Potential in einer homogenen Phase mit Dichte ϱ darstellt:

$$\Big(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{RTb^2\sigma^2}{5}\varrho\Big)\varrho'' - 0{,}08\,RTb^2\sigma^2\varrho'^2 - 0{,}02\,RTb^3\sigma^4\varrho''^2 = \mu(\varrho) - \mu_1.$$

Wir sehen also, daß die Form, welche die Gleichgewichtsbedingung bekommt, wenn wir die gegenseitige Überdeckung der Abstandssphären in Rechnung bringen, nicht mehr durch ausschließliche Änderung der c_2 der alten Formel von van der Waals sen. erhalten werden kann, wie das der Fall war bei Vernachlässigung dieser Überdeckung, sondern daß neben dem Gliede mit ϱ'' noch zwei andere Glieder auftreten. Außerdem wird der Koeffizient von ϱ'' eine Funktion von ϱ.

Wir wollen von der linken Seite der Gleichung, die in ihrer jetzigen Form schwierig zu hantieren ist, das letzte Glied fortlassen. Ich fühle mich dazu berechtigt, weil ich meine, daß dieses Glied im allgemeinen klein sein wird im Vergleich zu den anderen. Jedenfalls ist dieses so in der Nähe der T_k. Dieses letzte Glied enthält nämlich einen Faktor σ^2 mehr als die vorigen; nun steht demgegenüber, daß, wenn wir die Dicke der Kapillarschicht mit d bezeichnen, $\varrho\varrho''$ und ϱ'^2 von der Ordnung ϱ^2/d^2 sind, ϱ''^2 dagegen von der Ordnung ϱ^2/d^4 ist und also auch einen Faktor $1/d^2$ mehr enthält als die vorigen Glieder; wenn nun d nur einige Male so groß wie σ ist, ist das letzte Glied, das außerdem einen kleinen Zahlenfaktor hat, bald gegen die anderen zu vernachlässigen.

Wir wollen also weiterhin von der annähernden Gleichung ausgehen:

$$\Big(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{RTb^2\sigma^2}{5}\varrho\Big)\varrho'' - 0{,}08\,RTb^2\sigma^2\varrho'^2 = \mu(\varrho) - \mu_1.$$

Bevor wir zur Integration dieser Gleichung übergehen, wollen wir erst den aus der neuen Form für v_b folgenden Ausdruck für die Entropie herleiten.

§ 3. Die Entropie

Für die Berechnung der η verfolgen wir wieder denselben Weg wie im Kapitel II, § 3. Wir gehen also wieder aus von der Formel

$$\eta = Rm \log W,$$

und stellen uns zur Bestimmung von W vor, daß in alle Schichten $dv_\varkappa$ des Gefäßes, in welchem sich unsere Substanz befindet, p mal hintereinander $\nu_\varkappa/p$ der $\nu_\varkappa$-Moleküle gebracht werden, welche darin schließlich anwesend sein müssen. Der verfügbare Raum für ein Molekül der a^{ten} Gruppe ist nun jedoch nicht einfach $dv_\varkappa - \frac{a}{p}\beta_\varkappa$, da der nicht verfügbare Raum bei in Rechnung gebrachter gegenseitiger Überdeckung nicht mehr der Anzahl der schon eher hereingebrachten Moleküle proportional ist. Die Glieder, welche die Überdeckung liefern, sind dem Quadrate dieser Anzahl proportional. Schreiben wir für den verfügbaren Raum in der Schisht $dv_\varkappa$ nach vollständiger Füllung

$$dv_\varkappa\left(1 - 2b\varrho + \frac{17}{16}b^2\varrho^2 - \frac{\sigma^2}{5}b\varrho'' + \frac{\sigma^2}{5}b^2\varrho\varrho'' - 0{,}08\,\sigma^2 b^2 \varrho'^2\right),$$

dann ist der verfügbare Raum für jedes Molekül der a^{ten} Gruppe, da im Augenblick, in dem wir dieses Molekül hineinbringen, sowohl die Dichte, wie ihre Ableitungen den a/p^{ten} Teil ihrer Endwerte erreicht haben:

$$dv_\varkappa\left\{1 - \frac{a}{p}\left(2b\varrho + \frac{\sigma^2}{5}b\varrho''\right) + \frac{a^2}{p^2}\left(\frac{17}{16}b^2\varrho^2 + \frac{\sigma^2}{5}b^2\varrho\varrho'' - 0{,}08\,\sigma^2 b^2\varrho'^2\right)\right\}.$$

Setzen wir

$$2b\varrho + \frac{\sigma^2}{5}b\varrho'' = q; \quad \frac{17}{16}b^2\varrho^2 + \frac{\sigma^2}{5}b^2\varrho\varrho'' - 0{,}08\,\sigma^2 b^2\varrho'^2 = r,$$

dann wird dieser verfügbare Raum also:

$$dv_\varkappa\left(1 - \frac{a}{p}\cdot q + \frac{a^2}{p^2}r\right).$$

Der Faktor, den die Schicht $dv_\varkappa$ für den Konfigurationsraum[1]) der Moleküle unseres Gefäßes liefert, ist, wenn wir vorläufig noch absehen von der gegenseitigen Verwechslung

1) Dieser Konfigurationsraum ist der Zustandswahrscheinlichkeit W proportional. Vgl. Kapitel II § 4.

der Moleküle zwischen den verschiedenen Schichten und also jede Schicht $dv_\varkappa$ mit $\nu_\varkappa$ *bestimmten* Molekülen füllen:

$$\prod_{a=1}^{p}\left\{dv_\varkappa\left(1-\frac{a}{p}q+\frac{a^2}{p^2}r\right)\right\}^{\frac{\nu_\varkappa}{p}}.$$

Für die Entropie gibt dieses ein Glied:

$$Rm\sum_{a=1}^{p}\frac{\nu_\varkappa}{p}\log\left\{dv_\varkappa\left(1-\frac{a}{p}q+\frac{a^2}{p^2}r\right)\right\},$$

oder nach Entwicklung des Logarithmus, unter Vernachlässigung der Glieder von höherem als dem zweiten Grade in b:

$$Rm\sum_{a=1}^{p}\frac{\nu_\varkappa}{p}\left\{\log dv_\varkappa-\frac{a}{p}q+\frac{a^2}{p^2}\left(r-\frac{1}{2}q^2\right)\right\}$$

$$=Rm\nu_\varkappa\left\{\log dv_\varkappa-\frac{q}{p^2}\sum_{a=1}^{p}a+\frac{r-\frac{1}{2}q^2}{p^2}\sum_{a=1}^{p}a^2\right\}$$

$$=Rm\nu_\varkappa\left\{\log dv_\varkappa-\frac{1}{2}q+\frac{1}{3}\left(r-\frac{1}{2}q^2\right)\right\}.$$

Wenn wir jetzt die *bestimmten* Moleküle, mit denen wir jede Schicht $dv_\varkappa$ füllen, durch *willkürliche* ersetzen, muß, wie wir in § 3 des Kapitel II sahen, dieser Betrag der Schicht $dv_\varkappa$ *zur Entropie* vermehrt werden mit

$$-Rm\nu_\varkappa\log\nu_\varkappa,$$

und dieser Beitrag wird also:

$$Rm\nu_\varkappa\left\{\log\frac{dv_\varkappa}{\nu_\varkappa}-\frac{1}{2}q+\frac{1}{3}\left(r-\frac{1}{2}q^2\right)\right\},$$

oder, da

$m\nu_\varkappa=\varrho\,dv_\varkappa$ und $\frac{dv_\varkappa}{\nu_\varkappa}=\frac{v}{N}$ (N = Anzahl Moleküle pro Gramm):

$$R\varrho\,dv_\varkappa\left\{\log v-\log N-\frac{1}{2}q+\frac{1}{3}\left(r-\frac{1}{2}q^2\right)\right\}.$$

Für die spezifische Entropie bekommen wir also, wenn wir das konstante Glied $-R\log N$ fortlassen:

$$\eta=R\left\{\log v-b\varrho-\frac{\sigma^2}{10}b\varrho''-\frac{5}{16}b^2\varrho^2-\frac{\sigma^2}{15}b^2\varrho\varrho''\right.$$
$$\left.-\frac{2}{75}\sigma^2b^2\varrho'^2-\frac{\sigma^4}{150}b^2\varrho''^2\right\}\ ^{1}),$$

1) Für die Entropie einer homogenen Phase geht hieraus der Wert $R\left(\log v-b\varrho-\frac{5}{16}b\varrho^2\right)$ hervor; dieser Wert stimmt mit dem von Boltzmann gefundenen überein. Vgl. Gastheorie II. S. 174.

oder, wenn wir das Glied mit $\sigma^4 \varrho''^2$ gegen die übrigen Glieder vernachlässigen:

$$\eta = \eta(\varrho) - \frac{R b \sigma^2}{10} \varrho'' - \frac{R b^2 \sigma^2}{15} \varrho \varrho'' - \frac{2 R b^2 \sigma^2}{75} \varrho'^2.$$

§ 4 Die Oberflächenspannung

Zur Bestimmung von γ als Funktion der Temperatur gehen wir wieder aus von der Formel IIIa:

$$\gamma = \int \varrho [\psi - \psi(\varrho) + \{p_1 - p(\varrho)\} v + \mu(\varrho) - \mu_1] dz \left(= \int \gamma_z dz \right).$$

Aus $\varepsilon = \varepsilon(\varrho) - \frac{c_2}{2} \varrho''$ und dem im vorigen Paragraphen für η gefundenen Ausdruck folgt:

$$\psi - \psi(\varrho) = -\frac{c_2}{2} \varrho'' + \frac{R T b \sigma^2}{10} \varrho'' + \frac{R T b^2 \sigma^2}{15} \varrho \varrho'' + \frac{2 R T b^2 \sigma^2}{75} \varrho'^2.$$

Weiter war

$$\mu(\varrho) - \mu_1 = c_2 \varrho'' - \frac{R T b \sigma^2}{5} \varrho'' - \frac{R T b^2 \sigma^2}{5} \varrho \varrho'' - 0{,}08\, R T b^2 \sigma^2 \varrho'^2.$$

Es ist also:

$$\gamma_z = \frac{1}{2} \left(c_2 - \frac{R T b \sigma^2}{5} \right) \varrho \varrho'' - \frac{2 R T b^2 \sigma^2}{15} \varrho^2 \varrho'' - \frac{4 R T b^2 \sigma^2}{75} \varrho \varrho'^2 + p_1 - p(\varrho).$$

Nun war es bei den einfacheren Formeln der vorigen Kapitel möglich, aus dem für $\mu(\varrho) - \mu_1$ gefundenen Ausdruck eine Formel abzuleiten, in welcher auch $p_1 - p(\varrho)$ in den örtlichen Werten von ϱ, ϱ' und ϱ'' ausgedrückt war und wir kamen auf diesem Wege zu ähnlichen Formeln für γ_z, die sich durch ihre Einfachheit unterschieden.

Es zeigt sich, daß diese Herleitung hier nicht mehr möglich ist. Setzen wir nämlich:

$$\mu(\varrho) - \mu_1 = A \varrho'' + B \varrho \varrho'' + C \varrho'^2,$$

dann folgt hieraus:

$$d\mu(\varrho) = A d\varrho'' + B d(\varrho \varrho'') + C d\varrho'^2$$
$$dp(\varrho) = \varrho\, d\mu(\varrho) = A \varrho\, d\varrho'' + B \varrho\, d(\varrho \varrho'') + C \varrho\, d\varrho'^2,$$

und also

$$p(\varrho) - p_1 = A \int \varrho\, d\varrho'' + B \int \varrho\, d(\varrho \varrho'') + C \int \varrho\, d\varrho'^2.$$

In den vorigen Kapiteln trat von den drei Integralen auf

der rechten Seite nur das erste auf, und dies ist leicht ausführbar:

$$\int \varrho\, d\varrho'' = \varrho\varrho'' - \int \varrho''\, d\varrho = \varrho\varrho'' - \int \varrho' d\varrho' = \varrho\varrho'' - \tfrac{1}{2}\varrho'^2.$$

Die zwei übrigen Integrale, die jetzt hinzugekommen sind, können aber nicht ausgeführt werden. Es ist

$$\int \varrho\, d(\varrho\varrho'') = \varrho^2\varrho'' - \int \varrho\varrho''\, d\varrho = \varrho^2\varrho'' - \int \varrho\varrho' d\varrho'$$
$$= \varrho^2\varrho'' - \tfrac{1}{2}\int \varrho\, d\varrho'^2$$

und

$$\int \varrho\, d\varrho'^2 = \varrho\varrho'^2 - \int \varrho'^2 d\varrho = \varrho\varrho'^2 - \int \varrho'^3 dz,$$

und das letztere Integral ist nicht reduzierbar, weil sein Wert nicht ausschließlich von den Werten von ϱ, ϱ' usw. in den Endpunkten des Integrationsintervalles abhängt, sondern auch von den zwischenliegenden Werten von ϱ.[1])

Wir werden also γ_z in der Form mit $p_1 - p(\varrho)$ stehen lassen müssen.

Wenn wir diese Form nach z integrieren, finden wir:

$$\gamma = \frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}\right)\int \varrho\varrho''\, dz - \frac{2RTb^2\sigma^2}{15}\int \varrho^2\varrho''\, dz -$$
$$- \frac{4RTb^2\sigma^2}{75}\int \varrho\varrho'^2 dz + \int \{p_1 - p(\varrho)\}\, dz,$$

oder, weil

$$\int \varrho\varrho''\, dz = \int \varrho\, d\varrho' = [\varrho\varrho']_1^2 - \int \varrho' d\varrho = -\int \varrho' d\varrho,$$
$$\int \varrho^2\varrho''\, dz = \int \varrho^2 d\varrho' = [\varrho^2\varrho']_1^2 - \int \varrho' d\varrho^2 = -2\int \varrho\varrho' d\varrho,$$
$$\int \varrho\varrho'^2 dz = \int \varrho\varrho' d\varrho,$$

und

$$\int \{p_1 - p(\varrho)\}\, dz = \int \frac{p_1 - p(\varrho)}{\varrho'}\, d\varrho,$$

---

1) Ein Integral von der Form $\int f(\varrho, \varrho', \varrho'', \ldots \varrho^{(n)})\, dz$ kann nur dann in den Endwerten von ϱ, ϱ', usw. ausgedrückt werden, wenn die erste Variation dieses Integrals identisch gleich 0 ist, wenn also

$$f_\varrho - \frac{df_{\varrho'}}{dz} + \frac{d^2 f_{\varrho''}}{dz^2} - \ldots + (-1)^n \frac{d^n f_{\varrho^{(n)}}}{dz^n} \equiv 0,$$

und für $f = \varrho'^3$ wird dieser Bedingung nicht genügt.

$$\gamma = -\frac{1}{2}\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5}\right)\int_{\varrho_1}^{\varrho_2}\varrho'\,d\varrho + \frac{16\,RTb^2\sigma^3}{75}\int_{\varrho_1}^{\varrho_2}\varrho\varrho'\,d\varrho + \int_{\varrho_1}^{\varrho_2}\frac{p_1 - p(\varrho)}{\varrho'}\,d\varrho.$$

Wir müssen jetzt ϱ' als Funktion von ϱ bestimmen. Diesen Verband zwischen ϱ' und ϱ müssen wir natürlich genau so wie früher aus der Gleichgewichtsbedingung herleiten. Diese hat jetzt, wie wir oben zeigten, die Form:

$$\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5} - \frac{RTb^2\sigma^3}{5}\varrho\right)\varrho'' - 0{,}08\,RTb^2\sigma^3\varrho'^2 = \mu(\varrho) - \mu_1.$$

Da $\varrho'' = \frac{1}{2}\frac{d\varrho'^2}{d\varrho}$, haben wir eine lineare Differentialgleichung zwischen ϱ'^2 und ϱ vor uns. In der Normalform wird diese Gleichung, wenn wir $\varrho'^2 = y$ setzen:

$$\frac{dy}{d\varrho} - \frac{0{,}16}{c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5} - \frac{RTb^2\sigma^3}{5}\varrho}\,y = -\frac{2\{\mu(\varrho) - \mu_1\}}{c_2 - \frac{RTb\sigma^3}{5} - \frac{RTb^2\sigma^3}{5}\varrho}.$$

Nun hat die Gleichung $\frac{dy}{d\varrho} + Py = Q$ die allgemeine Lösung:

$$y = C\cdot e^{\int -P\,d\varrho} + e^{\int -P\,d\varrho}\int Q\cdot e^{\int P\,d\varrho}\,d\varrho.$$

In unserer Gleichung hat P die Form $\frac{\alpha}{\beta + F\varrho}$, und ist also

$$\int P\,d\varrho = \int\frac{\alpha}{\beta + F\varrho}\,d\varrho = \frac{\alpha}{F}\log\left(1 + \frac{F}{\beta}\varrho\right),\quad e^{\int P\,d\varrho} = \frac{e^{\alpha/F}(\beta + F\varrho)}{\beta}$$

und

$$e^{-\int P\,d\varrho} = \frac{\beta}{e^{\alpha/F}(\beta + F\varrho)}.$$

Ferner ist

$$Q = \frac{2\{\mu(\varrho) - \mu_1\}}{\beta + F\varrho},\quad Q\,e^{\int P\,d\varrho} = \frac{2e^{\alpha/F}}{\beta}\{\mu(\varrho) - \mu_1\},$$

$$\int Q\,e^{\int P\,d\varrho}\,d\varrho = \frac{2\,e^{\alpha/F}}{\beta}\int\{\mu(\varrho) - \mu_1\}\,d\varrho,$$

und also:

$$y = C\cdot\frac{\beta}{e^{\alpha/F}(\beta + F\varrho)} + \frac{2}{\beta + F\varrho}\int\{\mu(\varrho) - \mu_1\}\,d\varrho.$$

Nun ist für $\varrho = \varrho_1$: $y = 0$ und $\int_{\varrho_1}^{\varrho}\{\mu(\varrho) - \mu_1\}\,d\varrho = 0$. Hieraus folgt: $C = 0$.

Also ist:

$$y = \frac{2}{\beta + F\varrho} \int_{\varrho_1}^{\varrho} \{\mu(\varrho) - \mu_1\}\, d\varrho .$$

Aber

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho} \{\mu(\varrho) - \mu_1\}\, d\varrho = [\{\mu(\varrho) - \mu_1\}\varrho]_{\varrho_1}^{\varrho} - \int \varrho\, d\{\mu(\varrho) - \mu_1\}$$

$$= \mu(\varrho)\varrho - \mu_1\varrho - \int dp = \varrho\{\mu(\varrho) - \mu_1 - p(\varrho)v + p_1 v\}$$

$$= \varrho\{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\},$$

also

$$y = \varrho'^2 = \frac{2}{\beta + F\varrho} \cdot \varrho\{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\}$$

und

$$\varrho' = -\sqrt{\left[\frac{2}{\beta + F\varrho} \cdot \varrho\{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\}\right]}.^{1})$$

Wenn wir diesen Wert von ϱ' in den Ausdruck für γ einsetzen, haben wir, sobald wir $p(\varrho)$ als Funktion von ϱ und T, also die Zustandsgleichung der homogenen Substanz kennen, γ als Funktion von T, ϱ_1 und ϱ_2, und also schließlich als Funktion von T vor uns.

Der oben für γ hergeleitete Ausdruck kann mit Hilfe der für ϱ' gefundenen Form noch ein wenig vereinfacht werden.

Setzen wir nämlich $\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1) = \varphi$, dann ist

$$p_1 - p(\varrho) = \frac{d\varphi}{dv} = -\varrho^2 \frac{d\varphi}{d\varrho} \quad \text{und} \quad \varrho' = -\sqrt{\frac{2\varphi\varrho}{\beta + F\varrho}},$$

also

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{p_1 - p(\varrho)}{\varrho'}\, d\varrho = \int_1^2 \frac{\varrho^2\sqrt{\beta + F\varrho}\, d\varphi}{\sqrt{2\varphi\varrho}} = \int_1^2 \varrho^{3/2}\sqrt{\beta + F\varrho}\, d\sqrt{2\varphi}$$

oder nach partieller Integration, da $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$:

$$-\int_1^2 \sqrt{2\varphi}\, d(\varrho^{3/2}\sqrt{\beta + F\varrho}) = -\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \sqrt{\frac{2\varphi\varrho}{\beta + F\varrho}} \left(\frac{3}{2}\beta + 2F\varrho\right) d\varrho$$

$$= \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \left(\frac{3}{2}\beta + 2F\varrho\right) \varrho'\, d\varrho; \quad \left(\beta = c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5};\ F = -\frac{RTb^2\sigma^3}{5}\right).$$

1) ϱ' ist negativ, weil wir x von Flüssigkeit nach Dampf rechneten.

Nach Einsetzung dieses Wertes wird die Gleichung für γ:

$$\gamma = \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{14RTb^2\sigma^2}{75}\varrho \right) \varrho' d\varrho ,$$

oder da

$$\varrho' = -\sqrt{\left[\frac{2\varrho}{\beta + F\varrho} \{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\} \right]}$$

$$= -\sqrt{\left[\frac{2\varrho}{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{RTb^2\sigma^2}{5}\varrho} \{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\} \right]} :$$

$$\gamma = -\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \frac{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{14RTb^2\sigma^2}{75}\varrho}{\sqrt{\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{RTb^2\sigma^2}{5}\varrho \right)}} \sqrt{2\varrho\{\psi(\varrho) - \psi_1 + p_1(v - v_1)\}}\, d\varrho .$$

Da wir Glieder höherer als der zweiten Ordnung in b/v vernachlässigten, und, wie wir im folgenden Kapitel sehen werden, $c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} > \frac{RTb\sigma^2}{5}$, können wir den Bruch umformen wie folgt:

$$\frac{\left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} \right)\left(1 - \frac{\frac{14RTb^2\sigma^2}{75}\varrho}{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}} \right)}{\sqrt{\left\{ \left(c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} \right)\left(1 - \frac{\frac{RTb^2\sigma^2}{5}\varrho}{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}} \right) \right\}}}$$

$$= \sqrt{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}}\left(1 - \frac{\frac{13RTb^2\sigma^2}{150}\varrho}{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5}} \right) = \sqrt{c_2 - \frac{RTb\sigma^2}{5} - \frac{13RTb^2\sigma^2}{75}\varrho} .$$

Wenn wir jetzt $\frac{1}{v}$ für ϱ, $-\frac{1}{v^2}dv$ für $d\varrho$ und $-\int_{v_1}^{v} p(\varrho)\, dv$ für $\psi(\varrho) - \psi_1$ substituieren, und dann die reduzierten Größen $\omega = \frac{v}{v_k}$, $\pi = \frac{p(\varrho)}{p_k}$ und $\tau = \frac{T}{T_k}$ einführen, wird

$$(A)\quad \left\{ \gamma = \frac{\sqrt{2p_k}}{v_k}\left[\sqrt{c_2 - \frac{RT_k b\sigma^2}{5}\tau}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\omega}{\omega^{2/3}}\sqrt{\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\, d\omega\right\}}\right.\right.$$
$$\left.\left. - \frac{13RT_k b^3\sigma^2\tau}{150\, v_k\sqrt{c_2 - \frac{RT_k b\sigma^2}{5}\tau}}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\omega}{\omega^{2/3}}\sqrt{\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\, d\omega\right\}}\right]\right.$$

oder

$$(B)\quad \left\{ \gamma = \frac{\sqrt{2p_k}}{v_k}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\sqrt{c_2 - \frac{RT_k b\sigma^2}{5}\tau - \frac{13RT_k b^3\sigma^2}{75\, v_k}\cdot\frac{\tau}{\omega}}\right.$$
$$\left. \cdot\frac{d\omega}{\omega^{2/3}}\sqrt{\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\, d\omega\right\}}.\right.$$

Für die unmittelbare Nähe der kritischen Temperatur können wir die letzte Form, da sich τ und ω unbegrenzt der Einheit nähern, ersetzen durch:

$$\frac{\sqrt{2p_k\left(c_2 - \frac{RT_k b\sigma^2}{5} - \frac{13RT_k b^3\sigma^2}{75\, v_k}\right)}}{v_k}\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega\sqrt{\left\{\pi_1(\omega-\omega_1)\int_{\omega_1}^{\omega}\pi\, d\omega\right\}}.$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von den in den vorigen Kapiteln hergeleiteten nur durch eine weitere Verkleinerung der Konstante c_2. γ bleibt also in der Nähe von der kritischen Temperatur $(\omega_2 - \omega_1)^3$ oder $(1-\tau)^{3/2}$ proportional.

Bei niedrigeren Temperaturen müssen wir darauf achten, daß die nach der Formel (B) an c_2 anzubringende Korrektion ω enthält, und also die anzuführende Integration eine andere wird. Wir werden deshalb für die numerischen Berechnungen im nächsten Kapitel die Formel (A) gebrauchen, in der das Integral in zwei Teile zerlegt ist, von denen der eine die alte Form aus den vorigen Kapiteln hat, während das andere dem ersten sehr ähnlich ist.

§ 5. Die korrigierten Formeln für die Oberflächenspannung und das Gesetz der übereinstimmenden Zustände

Wenn zwei Stoffe dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände genügen, müssen bei übereinstimmenden Temperaturen o ekularen Oberflächenenergien $\gamma(Mv)^{2/3}$ dieser Stoffe an-

deren übereinstimmenden Energien, und deshalb auch den Temperaturen proportional sein.

Die Werte von γ müssen sich dann also verhalten wie die Brüche $\frac{T}{(Mv)^{2/3}}$.

Van der Waals zeigte[1]), daß die Werte, die aus

$$\gamma = \frac{\sqrt{2 c_2 p_k}}{v_k} \int \frac{d\omega}{\omega^{5/3}} \sqrt{\left\{\pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega\right\}}$$

für γ hervorgehen, sich wirklich so verhalten, wenn die Radien der Anziehungssphären der Moleküle der zwei Substanzen den Molekulardurchmessern σ proportional sind. Dann verhalten sich nämlich die c_2 wie $a\sigma^2$ [2]), oder wie $a(Mv_k)^{2/3}$, oder wie $p_k v_k^2 (Mv_k)^{2/3}$, und die γ also wie $p_k (Mv_k)^{1/3}$ oder $\frac{Mv_k p_k}{(Mv_k)^{2/3}}$, also auch wie $\frac{T_k}{(Mv_k)^{2/3}}$, und die T_k verhalten sich wie die übereinstimmenden Temperaturen T.

Nun sind aber auch $RT_k b\sigma^2$ und $\frac{RT_k b^2\sigma^2}{v_k}$ der Größe $a\sigma^2$ proportional, und diese Größen werden also, wenn die obige Voraussetzung über die Anziehungssphären zutrifft, auch dem c_2 proportional sein.

Hieraus folgt, daß die Änderungen, die an dem ursprünglich für γ hergeleiteten Werte bei unseren Korrektionen angebracht sind, bei gleicher reduzierter Temperatur τ diesem ursprüglichen Werte proportional sind. Die korrigierten γ-Werte haben also bei übereinstimmenden Temperaturen dasselbe Verhältnis wie die ursprünglichen, und genügen also auch dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände.

Kapitel IV

Herleitung relativer Werte der Oberflächenspannung bei Temperaturen in endlicher Entfernung von der kritischen. Vergleich der Ergebnisse mit den experimentellen Daten

§ 1. Berechnungen von Oberflächenspannungen unter Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung

Im ersten Kapitel sahen wir, wie van der Waals sich bei der Berechnung der numerischen Abhängigkeit zwischen γ

1) Thermodyn. Theorie, Zus. 2, Zeitschr. f. Phys. Chemie 13. 1894.

2) Das a ist dasjenige aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

und T auf die unmittelbare Umgebung der kritischen Temperatur beschränkte, und daß das Intervall in dem diese Berechnungen zuverlässig sind, so klein ist, daß es von den experimentellen Untersuchungen nicht erreicht wurde.

Wir werden nun die aus der Formel

$$\gamma = \frac{\sqrt{2 p_k c_k}}{v_k} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\left\{ \pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega \right\}}$$

folgenden Relativwerte von γ bei Temperaturen in größerer Entfernung von der kritischen herleiten. Hinterher werden wir das Ergebnis mit dem Experimente vergleichen. Schließlich werden wir untersuchen, ob die Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentellen Temperaturabhängigkeit durch die im zweiten und dritten Kapitel an der Formel angebrachten Korrektionen eine Verbesserung erfährt.

Wenn wir nun γ als Funktion von T kennen lernen wollen, ist es notwendig, eine Annahme über die Form von π als Funktion von ω und τ zu machen, m. a. W. eine Zustandsgleichung zu wählen. Bei der im ersten Kapitel gegebenen Herleitung der γ-Formel wurde keine einzelne Annahme gemacht, welche die Form der Zustandsgleichung beeinflußt hätte. Bei der Prüfung der Formel

$$\gamma = \frac{\sqrt{2 c_2 p_2}}{v_2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\left\{ \pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega \right\}}$$

sind wir also noch frei in der Wahl dieser Zustandsgleichung.

Man könnte bezweifeln, ob dies auch in bezug auf die korrigierten Formeln des zweiten und dritten Kapitels der Fall sei, weil die da hergeleiteten annähernden Formeln für den verfügbaren Raum, folgerichtig durchgeführt, gewisse Formen der Zustandsgleichung mit sich bringen. Es scheint mir aber richtiger, diese Konsequenz nicht zu ziehen, und bei den für v_b, η usw. gefundenen Formeln ausschließlich an dem festzuhalten, welches sie uns über den Einfluß von ϱ' und ϱ'' lehren. Betrachten wir z. B. die im zweiten Kapitel abgeleitete Formel

$$v_b = v \left(1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^2}{5} \varrho'' \right).$$

Wir können diese schreiben:

$$v_b = v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5\varrho}.$$

Wenn man nun auf anderem Wege für $v_b(\varrho)$ einen genaueren Ausdruck als $v - 2b$ findet, wird man wahrscheinlich auch in der Übergangsschicht der Wahrheit näher kommen, wenn man in

$$v_b = v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5\varrho}$$

für $v_b(\varrho)$ diesen genaueren Ausdruck einsetzt, als wenn man der Einheit in der Ableitung zuliebe $v - 2b$ beibehält. Dasselbe gilt für die andern annähernden Formeln. Wir brauchen uns also bei der Besprechung der Resultate aus dem zweiten und dritten Kapitel nicht darum zu kümmern, welche Zustandsgleichung aus den in jenen Kapiteln für $v_b(\varrho)$ gefundenen Annäherungen folgen würde.

Ich bin nun bei meinen numerischen Berechnungen zuerst von der Zustandsgleichung von van der Waals ausgegangen. Erstens, weil es auf der Hand lag, zu untersuchen, wie weit uns die Kombination der Resultate dieses Forschers führt, zweitens weil sich die van der Waalssche Zustandsgleichung durch ihre Einfachheit auszeichnet, während sie doch, wie bekannt, das Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen in vieler Hinsicht richtig wiedergibt.

Weil es mich interessierte, ob das x aus der Formel $\gamma = c(1-\tau)^x$ bei Temperaturen, die ungefähr mit der höchsten vom Experiment erreichten übereinstimmen, schon merklich vom für die unmittelbare Umgebung von T_k abgeleiteten Werte 1,5 abweichen würde (wie das für den experimentellen Wert der Fall ist), habe ich erst die γ-Werte bei $\tau = 0{,}99$ und $\tau = 0{,}98$ miteinander verglichen. Darauf berechnete ich den Wert von x in der Nähe von $\tau = 0{,}7$, da die niedrigsten Temperaturen, bei denen die Oberflächenspannung bestimmt wurde, für die meisten Substanzen zwischen $\tau = 0{,}6$ und $\tau = 0{,}7$ liegen. Ich will jetzt eine Übersicht meiner Berechnungen geben.

Nach der Formel

$$\gamma = \frac{\sqrt{2c_2 p_k}}{v_k} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi\, d\omega}$$

sind die Werte von γ bei verschiedenen Temperaturen dem Integrale

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega}$$

proportional.

Substituieren wir hierin den Wert von π nach der in reduzierter Form geschriebenen van der Waalsschen Gleichung

$$\pi = \frac{8\tau}{3\omega - 1} - \frac{3}{\omega^2},$$

dann folgt:

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\left\{\pi_1 \omega - \frac{8}{3}\tau \log(3\omega - 1) - \frac{3}{\omega} - \pi_1 \omega_1 + \frac{8}{3}\tau \log(3\omega_1 - 1) + \frac{3}{\omega_1}\right\}}.$$

Bezeichnen wir den Integrand mit $f(\omega)$, dann ist

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} f(\omega) \, d\omega.$$

Da es unmöglich ist, die Integration auszuführen, müssen wir uns wieder mit einer annähernden Berechnung begnügen. Zu diesem Zwecke muß der Wert von $f(\omega)$ bei jeder zu betrachtenden Temperatur für eine Anzahl Werte von ω zwischen ω_1 und ω_2 berechnet werden. Aus

$$f(\omega) = \frac{1}{\omega^{5/2}} \sqrt{\pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega}$$

folgt sofort: $f(\omega_1) = 0$, und, da nach der Maxwellschen Regel

$$\pi_1 (\omega_2 - \omega_1) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi \, d\omega,$$

ist auch $f(\omega_2) = 0$.[1])

1) Man sieht leicht ein, daß $\pi_1 (\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi \, d\omega$ die links von der zum Volum ω gehörigen Vertikale sich befindende Fläche zwischen der theoretischen und der empirischen Isotherme ist. Teile dieser Fläche die über der empirischen Isotherme liegen, müssen hierbei negativ genommen werden. Unser Ausdruck ist zwischen ω_1 und ω_2 fortwährend positiv, und erreicht sein Maximum für das zum Schnittpunkt der beiden Isothermen gehörige ω.

Zur Berechnung von $f(\omega)$ für Werte von ω zwischen ω_1 und ω_2 müssen wir ω_1 und π_1 kennen. Ich habe die Werte dieser Größen, sowie der Wert von ω_2 der Tabelle von J. P. Dalton aus Kuenens Monographie „Die Zustandsgleichung usw." entnommen. Nach dieser Tabelle ist bei

$$\tau = 0{,}99: \quad \pi_1 = 0{,}96048, \quad \omega_2 = 1{,}2418, \quad \omega_1 = 0{,}83028.$$

Ich habe nun $\omega_2 - \omega_1$ in 10 gleiche Teile geteilt, und für jedes der in dieser Weise bestimmten ω den Wert von f bestimmt.[1]) Man findet dann:

$$\omega_2 - \omega_1 = 0{,}4115; \quad \Delta\omega = 0{,}04115;$$

$$f_0 = f(\omega_1) = 0; \; f_1 = 0{,}015; \; f_2 = 0{,}023; \; f_3 = 0{,}025; \; f_4 = 0{,}024;$$
$$f_5 = 0{,}022; \; f_6 = 0{,}018; \; f_7 = 0{,}014; \; f_8 = 0{,}009; \; f_9 = 0{,}004;$$
$$f_{10} = f(\omega_2) = 0.$$

Setzt man nun $\int_{\omega_1}^{\omega_2} f(\omega)\,d\omega$ annähernd gleich

$$\frac{1}{2}\Delta\omega(f_0 + 2f_1 + 2f_2 + \ldots + f_{10}),$$

dann findet man:

$$I_{0,99} = 0{,}0063.$$

In derselben Weise findet man bei $\tau = 0{,}98$:

$$I_{0,98} = 0{,}0179.$$

Es ist also

$$\gamma_{0,99} = \frac{\sqrt{2c_2 p_2}}{v_2} \cdot 0{,}0063, \quad \gamma_{0,98} = \frac{\sqrt{2c_2 p_2}}{v_2} \cdot 0{,}0179,$$

und

$$\frac{\gamma_{0,98}}{\gamma_{0,99}} = \frac{179}{63}.$$

Setzen wir nun $\gamma = c(1-\tau)^x$, dann ist $\frac{\gamma_{0,98}}{\gamma_{0,99}} = 2^x$, also

$$2^x = \frac{179}{63}$$

und

$$x = 1{,}49.$$

Nun sind die für f gefundenen Werte nur annähernd

---

1) Es ergab sich als notwendig, bei dieser Berechnung eine 7-stellige Tafel zu gebrauchen. Bei allen anderen Berechnungen reicht eine 5-stellige aus.

richtig. Der Wert von x ist also auch nicht ganz genau. Wir wollen noch untersuchen wie groß der mögliche Fehler in x ist.

Der mögliche Fehler in $f_1 + f_2 + \cdots f_9$, ist $9 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0{,}001$, in $\Delta\omega(f_1 + \cdots f_9)$ also $0{,}041 \cdot 4\frac{1}{2} \cdot 0{,}001 < 0{,}0002$; ungeachtet des Fehlers, den wir begehen, während wir das Integral durch das Produkt $\Delta\omega(f_1 + \cdots f_9)$ ersetzen, kommt also im Ergebnis für $I_{0,99}$ ein möglicher Fehler von weniger als 0,0002 vor. Der in 0,0179 ist 0,0003. Wenn man dem Rechnung trägt, findet man für 2^x als äußerste Werte $\frac{176}{65}$ und $\frac{182}{61}$, für x: 1,42 und 1,56.

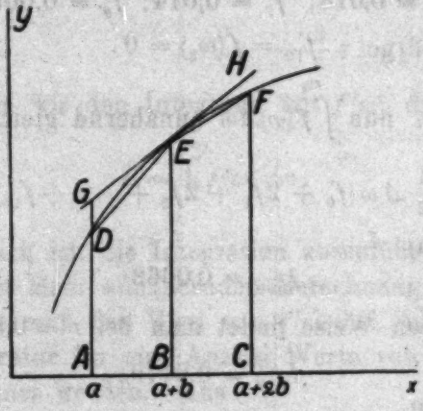


Fig. 6

Der größtmögliche Fehler in x infolge der Ungenauigkeit der für f gefundenen Werte ist also 0,07. Der wahrscheinliche Fehler ist aber merkbar kleiner.

Eine zweite Fehlerquelle ist, wie wir erwähnten, die Ersetzung von $\int_{\omega_1}^{\omega_2} f\,d\omega$ durch eine Summe. Wenn eine Kurve $y = f(x)$ zwischen $x = a$ und $x = a + 2b$ die konkave Seite der x-Achse zukehrt, dann ist, wie aus Fig. 6 hervorgeht:

$$\text{Inh. } ABED + \text{Inh. } BCFE < \int_a^{a+2b} f(x)\,dx < \text{Inh. } ACHG$$

oder

$$\frac{1}{2}b\{f(a)+2f(a+b)+f(a+2b)\} < \int_a^{a+2b} f(x)\,dx < 2b\,f(a+b)$$

und also

$$\int_a^{a+2b} f(x)\,dx - \frac{1}{2}b\{f(a)+2f(a+b)+f(a+2b)\}$$
$$< \frac{1}{2}b\{2f(a+b)-f(a)-f(a+2b)\}.$$

Indem man diese Formel für die Kurve anwendet, die den Verlauf von $f(\omega)$ angibt[1]), und zwar nacheinander für die Intervalle ω_1 bis $\omega_1 + 2\Delta\omega$, $\omega_1 + 2\Delta\omega$ bis $\omega_1 + 4\Delta\omega_1$ usw., findet man für den maximalen Fehler bei der Ersetzung von $\int_{\omega_1}^{\omega_2} f(\omega)\,d\omega$ durch $\Delta\omega(f_1 + f_2 + \ldots f_9)$ bei $\tau = 0{,}99$ ungefähr 0,0003 und bei $\tau = 0{,}98$ ungefähr 0,0005. Sind also die annähernden Werte 0,0063 und 0,0179, dann liegt der Wert des Integrals bei $\tau = 0{,}99$ zwischen 0,0063 und 0,0066, bei $\tau = 0{,}98$ zwischen 0,0179 und 0,0184. 2^x liegt dann zwischen $\frac{179}{66}$ und $\frac{184}{63}$, und x zwischen 1,43 und 1,55. Nach diesen Zahlen könnte der zweite Fehler also maximal 0,06 sein. In Wirklichkeit muß er aber viel kleiner sein, da bei der annähernden Berechnung der Integrale natürlich nicht beim einen ein Fehler 0, und beim andern ein maximaler Fehler gemacht wird, aber da die Kurve für $f(\omega)$ in beiden Fällen ähnliche Form hat, der relative Fehler in beiden Integralen ungefähr gleich groß ist.

Der wirkliche Wert von x wird sich also schließlich nicht mehr als einige Hundertstel von 1,49 entfernen. Er liegt also zwischen den betrachteten Temperaturen dem Grenzwert 1,5 noch sehr nahe, und dem experimentell bestimmten, der ungefähr 1,23 ist, fern.

Wie oben gesagt, berechnete ich weiter das x für die Umgebung von $\tau = 0{,}7$. Zu diesem Zweck bestimmte ich den Wert von I bei $\tau = 0{,}70$ und bei $\tau = 0{,}68$. Zur Erlangung

---

1) Diese Kurve kehrt fast ganz die konkave Seite der x-Achse zu, wie man aus den für f gefundenen Werten ersieht.

einer hinreichend genauen Annäherung für I ergab es sich als notwendig, den Wert von f in einer viel größeren Anzahl Punkten zu bestimmen als bei den vorigen Berechnungen. Mit Hilfe der auf der vorigen Seite entwickelten Formel für den maximalen Fehler kann man beurteilen, wie nahe man die verschiedenen Werte von ω aneinander nehmen muß, damit der totale Fehler hinreichend klein bleibe. Von ω_1 nach ω_2 hin kann man die Abstände allmählich größer machen, um den Umfang der Berechnung ein wenig einzuschränken.

Ich berechnete nun f bei $\tau = 0{,}70$ und $\tau = 0{,}68$ für 81 bzw. 86 Werte von ω und erhielt mit Hilfe dieser für f gefundenen Werte für die Integrale annähernd:

$$I_{0,70} = 1{,}0186\,; \qquad I_{0,68} = 1{,}1174\,.$$

Setzen wir wieder $\gamma = c(1-\tau)^x$, dann folgt aus diesen Werten:

$$\left(\frac{0{,}32}{0{,}30}\right)^x = \frac{1{,}1174}{1{,}0186}$$

oder

$$x = 1{,}435\,.$$

Der wahrscheinliche Fehler in $I_{0,70}$ und $I_{0,68}$ ergibt sich kleiner als 0,001. Wenn man diesem Fehler Rechnung trägt findet man, daß x zwischen 1,42 und 1,45 liegen muß.

Man kann nun weiter noch $J_{0,98}$ mit $J_{0,70}$ vergleichen; aus $\left(\frac{0{,}30}{0{,}02}\right)^x = \frac{1{,}0186}{0{,}0179}$ folgt dann $x = 1{,}49$. Nun ist aber in diesem Falle bei der annähernden Berechnung die Kurve für $f(\omega)$ im Zähler durch eine viel näher anschließende gebrochene Linie ersetzt als im Nenner. Der für x gefundene Wert ist deswegen ein wenig zu groß.

Die bei $\tau = 0{,}99$, 0,98, 0,70 und 0,68 mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung aus der Formel

$$\gamma = \frac{\sqrt{2c_2 p_2}}{v_2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/3}} \sqrt{\pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi\, d\omega}$$

berechneten γ-Werte stimmen also überein mit einer Formel

$$\gamma = c(1-\tau)^x$$

mit einem nahezu konstanten x, das bei den niedrigeren Tem-

peraturen ein wenig kleiner als bei den höheren, und im Mittel ungefähr 1,46 ist. Dieses Ergebnis ist eine wichtige Erweiterung des von van der Waals sen. für die unmittelbare Umgebung von T_k hergeleiteten Resultats.

Dieses theoretische Ergebnis stimmt nun insoweit überein mit den experimentellen Resultaten, daß diese, wie van der Waals zeigte, auch in einer Formel $\gamma = c(1-\tau)^x$ zusammengefaßt werden können. Das experimentelle x ist aber niedriger. Für verschiedene Substanzen ist es ungefähr 1,23, bisweilen kann es aber auch höhere Werte annehmen (z. B. 1,31 bei CO_2). Um das Maß der Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen Temperaturabhängigkeit richtig beurteilen zu können, wollen wir zum Vergleich das Resultat betrachten, zu dem Laplace und Gauss mit ihren statischen Theorien gelangten. Nach beiden Gelehrten wäre die Oberflächenspannung[1]) dem Quadrate der Dichte proportional. Die Wirklichkeit ist aber ganz anders. γ ist im allgemeinen keiner bestimmten Potenz der Dichte proportional. Vergleicht man aber z. B. die Oberflächenspannungen von Äthyloxyd bei einem Paar mäßiger Temperaturen, 20 und 40° C, und setzt

$$\frac{\gamma_{20^\circ}}{\gamma_{40^\circ}} = \left\{\frac{(\varrho_1)_{20^\circ}}{(\varrho_1)_{40^\circ}}\right\}^y,$$

dann folgt aus den experimentellen Daten: $y = 4{,}5$, ein Resultat also, das gar nicht mit den Laplace-Gaussschen Ansichten übereinstimmt. Dem wird auch nicht viel besser, wenn man die Dichte des Dampfes in Rechnung zieht, und deswegen ϱ_1 durch $\varrho_1 - \varrho_2$ ersetzt. Man findet dann $y = 4{,}1$.

Man sieht also, daß die van der Waalssche Theorie schon ohne die von uns angebrachten Korrektionen für die Erklärung der Temperaturabhängigkeit den alten statischen Theorien weit überlegen ist.

Zu welchen Ergebnissen gelangen wir nun, wenn wir die unkorrigierte van der Waalssche γ-Formel durch die korrigierten des zweiten und dritten Kapitels ersetzen?

---

1) Laplace spricht zwar von keiner Oberflächenspannung, aber seine Größe H spielt dieselbe Rolle.

Wir zeigten im zweiten Kapitel, daß die dort an der Formel angebrachte Korrektion zu einer Vergrößerung der Zunahme von γ bei Temperaturabnahme führt.

Die im dritten Kapitel berechnete zweite Korrektion hat, wie wir im folgenden Paragraphen bei Anwendung einer anderen Zustandsgleichung sehen werden, einen viel geringeren Einfluß als die erste.

Dann wird aber, wenn wir die in dieser Weise modifizierten Werte von γ miteinander vergleichen, das x noch ein wenig größer werden als bei der unkorrigierten Formel, infolgedessen wir uns mit der verbesserten Theorie weiter von den experimentellen Ergebnissen entfernen als mit der ursprünglichen.

Es liegt nun auf der Hand, die Ursache dieses unbefriedigenden Resultats in der gebrauchten Zustandsgleichung zu suchen. In der Tat gibt die van der Waalssche Gleichung nur ein sehr ungenaues Bild vom Zusammenhang zwischen dem Druck, dem Volum und der Temperatur im nichtstabilen Gebiete. Dieses wird klar, wenn wir die Koexistenzvolumina, die aus dieser Gleichung hervorgehen, mit denen einer wirklichen Substanz vergleichen. Es folgt z. B. bei $\tau = 0{,}70$ aus der Zustandsgleichung:

$$\pi_{\text{koex.}} = 0{,}200\,, \quad \omega_1 = 0{,}467\,, \quad \omega_2 = 7{,}81\,;$$

bei C_6H_5F ist bei derselben Temperatur:

$$\pi_{\text{koex.}} = 0{,}055\,, \quad \omega_1 = 0{,}396\,, \quad \omega_2 = 44{,}00\,.^{1})$$

Bei solchem Unterschied braucht es uns nicht zu wundern, wenn wir auch bei der Anwendung dieser Zustandsgleichung auf die Theorie der Oberflächenspannung zu nicht ganz befriedigenden Resultaten gelangen.

Ich entschloß mich deswegen, die Berechnung von verschiedenen γ-Werten nochmals von neuem anzufangen mit einer Zustandsgleichung, die sich der Wirklichkeit näher anschließt, und wählte dazu die experimentelle Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.

---

1) J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, S. 99.

§ 2. Berechnung von Koexistenzgrößen und Oberflächenspannungen nach der experimentellen Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes

Ich bediente mich der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes in der Form, in der sie im Artikel von Kamerlingh Onnes und Keesom in der Enz. d. Math. Wiss. wiedergegeben wird.[1])

Diese Gleichung, die sich auf reduzierte Größen bezieht, und eine annähernde Zusammenfassung von vielen Druckbestimmungen bei einer Anzahl Substanzen im dampfförmigen sowie im flüssigen Zustande bezweckt, lautet in unserer Bezeichnung:

$$\pi \frac{\omega}{K_4} = \tau\left(1 + \mathfrak{B}\frac{K_4}{\omega} + \mathfrak{C}\frac{K_4^2}{\omega^2} + \mathfrak{D}\frac{K_4^4}{\omega^4} + \mathfrak{E}\frac{K_4^6}{\omega^6} + \mathfrak{F}\frac{K_4^8}{\omega^8}\right).$$

Hierin ist

$$\mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{\tau} + \frac{b_3}{\tau^2} + \frac{b_4}{\tau^4} + \frac{b_5}{\tau^6},$$

$$\mathfrak{C} = c_1 + \frac{c_2}{\tau} + \frac{c_3}{\tau^3} + \frac{c_4}{\tau^4} + \frac{c_5}{\tau^6} \quad \text{usw.;}$$

die Koeffizienten $b_1 \ldots f_5$ findet man in einer der Gleichung zugefügten Tabelle.

K_4 ist eine Konstante, die $\left(\frac{RT}{pv}\right)_{\text{krit.}}$ gleich sein soll. Da dieser Quotient bei verschiedenen Konstanten nicht genau denselben Wert aufweist, und im zitierten Artikel kein bestimmter Zahlwert genannt wird, habe ich für K_4 einen Wert genommen, der nicht zu dieser oder jener Substanz gehört, aber der aus der Gleichung hervorgeht, wenn wir verlangen, daß bei $\tau = 1$ und $\omega = 1$ auch $\pi = 1$ sei.[2]) Dieses ist der Fall für $K_4 = 3{,}609$.

---

1) Enz. d. Math. Wiss. V, 10, Gl. (34). Der Artikel ist auch abgedruckt als Comm. Leiden Nr. 23.

2) Diese Voraussetzung ist ein wenig willkürlich. Die Gleichung ist nämlich in der Umgebung des kritischen Punktes nicht strenge gültig. Es treten da Störungen auf. Eine Änderung im Werte des K_4 hat aber nur zur Folge, daß alle auftretenden Volumina im selben Verhältnis geändert werden müssen, weil K_4 und ω nur zusammen, und zwar in der Form K_4/ω in der Gleichung vorkommen. Das Verhältnis der φ-Werte bei verschiedenen Temperaturen wird hierdurch nicht beeinflußt.

Da die Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes gestört wird, habe ich keine Werte von γ für Temperaturen, die der kritischen naheliegen, daraus abgeleitet. Ich berechnete γ bei $\tau = 0{,}9$, $\tau = 0{,}8$ und $\tau = 0{,}7$. Es gibt zwar experimentelle Bestimmungen von γ bei viel niedrigerer Temperatur[1]), woraus hervorgeht, daß die Formel $\gamma = c(1-\tau)^{1{,}23}$ bis zu $\tau = 0{,}4$ gültig ist, aber die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes, welche Beobachtungen bei Temperaturen über $\tau = 0{,}68$ wiedergibt, liefert bei Extrapolation bis zu so niedriger Temperatur ganz unbrauchbare Resultate. Es wäre z. B. bei $\tau = 0{,}4$ nach dieser Gleichung für $\omega = 1$, $\pi = 1{,}13$, also größer als für dasselbe Volum bei $\tau = 1$.

Wir müssen nun zuerst bei den gewählten Temperaturen die aus der Zustandsgleichung hervorgehenden Werte der Koexistenzgrößen ω_1, ω_2 und π_1 bestimmen. Das läßt sich z. B. machen nach der Methode von Riecke.[2]) Man sucht dann die Volumina ω_1 und ω_2, bei denen sowohl π als das thermodynamische Potential $\mu = -\int \pi\, d\omega + \pi\omega$ gleiche Werte aufzeigen.[3]) In dieser Weise fand ich nach einigen nacheinanderfolgenden Annäherungen (der ersten Annäherung kann man die experimentellen Werte irgendeines normalen Stoffes zugrunde legen), die in untenstehender Tabelle verfaßten Resultate. Zum Vergleich füge ich die (nach Riecke) aus der van der Waalsschen Gleichung folgenden Werte und die experimentellen Werte für C_6H_5F und Isopentan hinzu.

Kamerlingh Onnes					Van der Waals			
τ	ω_1	ω_2	π_1	μ_1	τ	ω_1	ω_2	π_1
0,9	0,47864	4,796	0,468	−3,925	0,9	0,602	2,82	0,650
0,8	0,41425	12,84	0,187	−5,466	0,8	0,517	4,14	0,384
0,7	0,37936	39,05	0,059	−7,143	0,7	0,466	7,75	0,199

1) W. Ramsay und J. Shields, a. a. O.; E. C. de Vries, a. a. O.

2) E. Riecke, Wied. Ann. 53. S. 379. 1894.

3) Die Form der Zustandsgleichung ist derart, daß π nach ω integriert werden kann, und also μ als Funktion von π ohne Integralzeichen niedergeschrieben werden kann.

C_5H_5F (links) und Isopentan (rechts)

τ	ω_1		ω_2		π_1	
0,9	0,507	0,508	4,16	5,13	0,472	0,479
0,8	0,485	0,489	13,10	12,6	0,180	0,194
0,7	0,396	0,399	44,00	38,7	0,055	0,060

Man ersieht aus diesen Tabellen, daß die Werte für ω_1 ein wenig zu niedrig ausfallen, aber alle ungefähr im selben Maße, und nicht mehr als 6 Proz.; übrigens ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten vollkommen befriedigend, während dieses bei den Ergebnissen der van der Waalsschen Gleichung keineswegs der Fall ist. Mit Anwendung der für die Koexistenzgrößen gefundenen Werte berechnete ich nun bei den genannten Temperaturen den Wert des Integrals

$$I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} f(\omega)\, d\omega = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^{5/2}} \sqrt{\pi_1(\omega - \omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega} \pi\, d\omega}\,.$$

Schreibt man die Zustandsgleichung in der Form

$$\pi = \frac{\alpha}{\omega} - \frac{\beta}{\omega^2} + \frac{\gamma}{\omega^3} - \frac{\delta}{\omega^5} + \frac{\varepsilon}{\omega^7} - \frac{F}{\omega^9}$$

($\alpha \ldots F$ sind dann positive Zahlen)

dann findet man

$$f(\omega) = \frac{1}{\omega^{5/2}} \sqrt{\left(\pi_1 \omega - \alpha \log \omega - \frac{\beta}{\omega} + \frac{\gamma}{2\omega^2} - \frac{\delta}{4\omega^4} + \frac{\varepsilon}{6\omega^6} - \frac{F}{8\omega^8} - \mu_1\right)}.$$

Ich berechnete nun den Wert von $f(\omega)$ bei den Temperaturen 0,9, 0,8 und 0,7 für 35 bzw. 47 und 60 verschiedene Volumina. Aus den für $f(\omega)$ berechneten Werten ergab sich darauf durch näherungsweise Quadratur:

$$I_{0,9} = 0{,}729, \quad I_{0,8} = 1{,}602, \quad I_{0,7} = 2{,}472.$$

Wenn wir nun wie van der Waals $\gamma = \frac{\sqrt{2 c_2 p_k}}{v_k} \cdot I$ setzen, dann wird

$$\frac{\gamma_{0,8}}{\gamma_{0,9}} = \frac{1{,}602}{0{,}729} \quad \text{und} \quad \frac{\gamma_{0,7}}{\gamma_{0,8}} = \frac{2{,}472}{1{,}602}.$$

Setzen wir weiter $\gamma = (1 - \tau)^x$, dann folgt hieraus

zwischen $\tau = 0{,}9$ und $\tau = 0{,}8$: $x = 1{,}186$

zwischen $\tau = 0{,}8$ und $\tau = 0{,}7$: $x = 1{,}070$.

Diese Werte sind, im Gegensatz zu den durch Anwendung der Gleichung von van der Waals erhaltenen, kleiner als der experimentelle Wert für x.

Die nach Kap. II an c_2 anzubringende Korrektion wird also jetzt wahrscheinlich eine Verbesserung mit sich bringen.

Wir werden jetzt die Resultate berechnen, zu denen diese korrigierte γ-Formel aus Kap. II und diejenige aus Kap. III führen. Nach Kap. II wäre

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\left(c_2 - \frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5}\,\tau\right)p_k}}{v_k} \cdot I.$$

Der Einfluß der Korrektion hängt ab vom Verhältnis zwischen c_2 und $\frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5}$. Ich werde dieses Verhältnis bestimmen aus den experimentellen Daten bei Äthyloxyd.

Für ein Grammolekül einer Substanz ist

$$R = 83{,}2 \cdot 10^6 \text{ erg/}^\circ\text{Kelvin.}\ ^{1})$$

Bei Äthyloxyd, mit dem Molekulargewicht 74 ist also pro Gramm:

$$R = 1{,}12 \cdot 10^6 \text{ erg/}^\circ\text{K.}$$

Es ist hier weiter

$$T_k = 467{,}5\,^\circ\text{K.}\ ^{2})$$

und

$$v_k = \frac{1}{\varrho_k} = 3{,}794 \text{ cm}^3.\ ^{2})$$

Nun ist

$$b = \frac{v_k}{2{,}17}\ ^{3}),$$

also

$$b = 1{,}748.$$

Das Volum der in 1 Gramm befindlichen Moleküle ist $\frac{1}{4} \cdot 1{,}748 = 0{,}437$, und dasjenige der in 1 Grammolekül befindlichen also $74 \cdot 0437$.

Die Anzahl dieser letzteren ist aber $6{,}2 \cdot 10^{23}$.[4]) Ihr

---

1) Kuenen, Die Zustandsgleichung S. 13.
2) W. Ramsay u. J. Shields, a. a. O. S. 454.
3) Enz. d. Math. Wiss. V. 10. Fußnote S. 418.
4) Enz. d. Math. Wiss. V. 6. S. 354.

sämtliches Volumen ist also auch $6{,}2 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{6}\pi\sigma^3$, und es ist also

$$\sigma^3 = \frac{6 \cdot 74 \cdot 0{,}487}{\pi \cdot 6{,}2 \cdot 10^{23}}.$$

Hieraus folgt:

$$\sigma = 4{,}64 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und schließlich

$$\frac{R T_k b \sigma^2}{5} = 3{,}93 \cdot 10^{-7} \text{ C.G.S.-Einheiten.}$$

Da uns das Anziehungsgesetz der Moleküle unbekannt ist, können wir die Größe c_2 nur aus ihrem Einfluß auf eine andere, experimentell meßbare Größe bestimmen. Dieser Einfluß wird nur da merklich sein, wo ϱ'' einen großen Wert hat, und wir werden deshalb das c_2 wohl nur aus seinem Einfluß auf die Kapillarerscheinungen bestimmen können, und werden es also wohl nicht anders berechnen können als gerade aus der Oberflächenspannung. Da wir die relativen Werte von γ bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe des gefundenen Wertes von c_2 herleiten wollen, müssen wir c_2 natürlich nicht aus dem Verhältnis dieser Werte bestimmen, aber aus dem absoluten Wert von γ bei einer bestimmten Temperatur.

Sehen wir nun erst mal zu, welchen Wert wir auf diesem Wege mit der ungeänderten γ-Formel von van der Waals für c_2 finden.

Aus

$$\gamma = \frac{\sqrt{2 c_2 p_k}}{v_k} I$$

folgt:

$$c_2 = \frac{v_k^2 \gamma^2}{2 p_k I^2}.$$

Da die nach dem zweiten und dritten Kapitel an c_2 anzubringenden Korrektionen um so kleiner sind, desto niedriger die Temperatur ist, werden wir ausgehen von den Daten, die sich auf $\tau = 0{,}7$ beziehen. Bei dieser Temperatur war

$$I = 2{,}472.$$

Da $T_k = 476{,}6°$ K., stimmt $\tau = 0{,}7$ überein mit $327{,}3°$ K. $= 54{,}2°$ C.

Nun ist nach Ramsay und Shields:

bei $50°$ C ... $\gamma = 12{,}94$ dyne/cm,
bei $60°$ C ... $\gamma = 11{,}80$ „

Durch Interpolation folgt daraus:

$$\text{bei } 54{,}2^\circ\,\text{C} \ldots \gamma = 12{,}46 \text{ dyne/cm}.$$

Es ist weiter

$$p_k = 35{,}61 \text{ Atm.}^{1}) = 35{,}61 \cdot 76 \cdot 13{,}6 \cdot 981 \text{ dyne/cm}^2,$$

und

$$v_k = 3{,}794 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Wir finden dann:

$$c_2 = 50{,}4 \cdot 10^{-7} \text{ C.G.S.-Einheiten}.$$

Wenn wir anstatt der ursprünglichen γ-Formel die in erster Annäherung korrigierte nehmen, ergibt sich in derselben Weise:

$$c_2 - \frac{R T_k b \sigma^2}{5} \tau = 50{,}4 \cdot 10^{-7},$$

und also, da

$$\frac{R T_k b \sigma^2}{5} \tau = 3{,}93 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}7 = 2{,}8 \cdot 10^{-7},$$

$$c_2 = 53{,}2 \cdot 10^{-7}.$$

Das Verhältnis zwischen $\frac{R T_k b \sigma^2}{5}$ und c_2 ist dann ungefähr

$$0{,}074 : 1,$$

und es ist also

$$c_2 - \frac{R T_k b \sigma^2}{5} \tau = c_2 (1 - 0{,}074\,\tau).$$

Setzen wir dies in die annähernde γ-Formel aus dem zweiten Kapitel ein, dann wird diese:

$$\gamma = \frac{\sqrt{2 c_2 p_k}}{v_k} \sqrt{1 - 0{,}074\,\tau} \cdot I.$$

Aus dieser Formel folgt, welchen Einfluß die an c_2 angebrachte Korrektion auf den Exponenten x hat.

Zwischen $\tau = 0{,}9$ und $\tau = 0{,}8$ wird

$$2^x = \frac{\gamma_{0{,}8}}{\gamma_{0{,}9}} = \frac{\sqrt{1 - 0{,}074 \cdot 0{,}8}}{\sqrt{1 - 0{,}074 \cdot 0{,}9}} \cdot \frac{I_{0{,}8}}{I_{0{,}9}} = \sqrt{\frac{0{,}9408}{0{,}9334}} \cdot \frac{1602}{729},$$

also

$$x = 1{,}142.$$

In derselben Weise findet man zwischen $\tau = 0{,}8$ und $\tau = 0{,}9$:

$$x = 1{,}080.$$

---

1) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. III. S. 428. Der da genannte Wert ist den Arbeiten von Young entnommen.

Wir sehen also, daß die erste Korrektion eine kleine Verbesserung des x mit sich bringt.

Untersuchen wir jetzt, wie weit wir mit der Formel

$$\gamma = \frac{\sqrt{2p_k}}{v_k}\left[\sqrt{c_2 - \frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5}\,\tau}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\,\omega}{\omega^{5/3}}\,\Psi\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\,d\,\omega\right\}\right.$$

$$\left. - \frac{13\,R\,T_k\,b^3\,\sigma^2\,\tau}{150\,v_k\sqrt{c_2 - \frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5}\,\tau}}\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\,\omega}{\omega^{5/3}}\,\Psi\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\,d\,\omega\right\}\right|$$

aus dem dritten Kapitel kommen.

Setzen wir

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{d\,\omega}{\omega^{5/3}}\,\Psi\left\{\pi_1(\omega-\omega_1) - \int_{\omega_1}^{\omega}\pi\,d\,\omega\right\} = K;$$

der Integrand ist $1/\omega$ mal dem Integrand f von I, und kann also leicht aus den schon für f berechneten Werten für eine große Anzahl Volumina berechnet werden. Für das Integral findet man dann folgende Werte:

$$K_{0,9} = 0{,}794; \quad K_{0,8} = 1{,}929; \quad K_{0,7} = 3{,}145.$$

Für γ können wir in genügender Annäherung schreiben:

$$\frac{\sqrt{2c_2p_k}}{v_k}\left(\sqrt{1 - \frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5}\,\tau}\cdot I - \frac{13\,R\,T_k\,b^3\,\sigma^2}{150\,c_2\,v_k}\,\tau\cdot K\right),$$

oder, wenn wir

$$\frac{R\,T_k\,b\,\sigma^2}{5c_2} = 0{,}074 \quad \text{und} \quad \frac{b}{v_k} = \frac{1}{2{,}17}$$

setzen:

$$\frac{\sqrt{2c_2p_k}}{v_k}\left(\sqrt{1 - 0{,}074\,\tau}\cdot I - 0{,}015\,\tau\cdot K\right).$$

Wenn man hierin die für I und K gefundenen Werte einsetzt, findet man:

$$\gamma_{0,9} : \gamma_{0,8} : \gamma_{0,7} = 0{,}694 : 1{,}531 : 2{,}374.$$

Es ergibt sich, daß die hieraus für x folgenden Werte außerordentlich wenig von den vorigen abweichen. (Die größte Differenz ist etwa $^1/_{4000}$.) Wir kommen mit der Formel aus Kap. III also zum selben Resultat wie mit der Formel aus Kap. II.

Die durch Anwendung dieser Formel erzielte Verbesserung im x-Werte ist nur gering im Verhältnis zur Differenz mit dem experimentellen Wert. Dieses braucht uns aber nicht zu entmutigen. Bei der Herleitung der Formel taten wir nämlich, als ob b/v in der Kapillarschicht überall klein wäre. Wir wiesen damals schon darauf hin, daß dieses in den Teilen, die der Flüssigkeit nahe liegen, keineswegs der Fall ist. Ich werde nun zeigen, daß die an c_2 anzubringende Korrektion verschiedene Male größer sein muß als die berechnete. Unser Ausgangspunkt war die Formel für den verfügbaren Raum:

$$v_b = v\left(1 - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}\right),$$

oder

$$v_b = v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}v.$$

Aus dieser Gleichung schlossen wir bei der Herleitung der Gleichgewichtsbedingung auf die folgende:

$$\log v_b = \log v - \frac{2b}{v} - \frac{b\sigma^2\varrho''}{v},$$

oder

$$\log v_b = \log v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}.$$

Wenn aber $1 - \frac{2b}{v}$ oder $\frac{v_b(\varrho)}{v}$ beträchtlich von 1 abweicht, wird in dieser Weise der Einfluß von ϱ'' stark unterschätzt. In diesem Fall muß man wie folgt entwickeln:

$$\log v_b = \log\left\{v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}v\right\}$$

$$= \log\left\{v_b(\varrho)\left(1 - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}\,\frac{v}{v_b(\varrho)}\right)\right\} = \log v_b(\varrho) - \frac{b\sigma^2\varrho''}{5}\cdot\frac{v}{v_b(\varrho)}.$$

Mit Hilfe der experimentellen Zustandsgleichung läßt sich nun bei gegebenem Volum und Temperatur $\frac{v}{v_b(\varrho)}$ berechnen. Betrachten wir eine homogene Phase. Aus dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz kann man ableiten, daß

$$\mu = \varepsilon - RT\log v_b + F(T).$$

Wenn wir alles in kritischen Größen ausdrücken, wird diese Gleichung:

$$\mu = \varepsilon - K_4\tau\log\omega_b + f(\tau).$$

(μ und ε stellen jetzt natürlich auch reduzierte Werte vor.)

Nun ist

$$\mu = \psi + \pi\omega, \quad \text{und} \quad \varepsilon = \psi + \tau\eta = \psi - \tau\frac{\partial\psi}{\partial\tau},$$

also

$$K_4\tau\log\omega_b = -\tau\frac{\partial\psi}{\partial\tau} - \pi\omega - f(\tau).$$

Da

$$\pi = \frac{K_4\tau}{\omega} + \frac{K_4^2\mathfrak{B}\tau}{\omega^3} + \frac{K_4^3\mathfrak{C}\tau}{\omega^3} + \frac{K_4^5\mathfrak{D}\tau}{\omega^5} + \frac{K_4^7\mathfrak{E}\tau}{\omega^7} + \frac{K_4^9\mathfrak{F}\tau}{\omega^9},$$

also

$$\psi = -\int\pi\,d\omega + f_1(\tau) = -K_4\tau\log\omega + \frac{K_4^2\mathfrak{B}\tau}{\omega} + \frac{K_4^3\mathfrak{C}\tau}{2\omega^2} + \frac{K_4^5\mathfrak{D}\tau}{4\omega^4} + \frac{K_4^7\mathfrak{E}\tau}{6\omega^6} + \frac{K_4^9\mathfrak{F}\tau}{8\omega^8} + f_1(\tau)$$

und

$$\tau\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = -K_4\tau\log\omega + \frac{K_4^2\tau\frac{d(\mathfrak{B}\tau)}{d\tau}}{\omega} + \frac{K_4^3\tau\frac{d\mathfrak{C}\tau}{d\tau}}{2\omega^2} + \ldots + \tau f_1'(\tau),$$

wird also

$$K_4\tau\log\omega_b = K_4\tau\log\omega - K_4\tau\frac{K_4^2\left(\mathfrak{B} + \frac{d(\mathfrak{B}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega} - \frac{K_4^3\left(\mathfrak{C} + \frac{1}{2}\frac{d(\mathfrak{C}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega^2} - \frac{K_4^5\left(\mathfrak{D} + \frac{1}{4}\frac{d(\mathfrak{D}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega^4} - \frac{K_4^7\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{6}\frac{d(\mathfrak{E}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega^6} - \frac{K_4^9\left(\mathfrak{F} + \frac{1}{8}\frac{d(\mathfrak{F}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega^8} - f(\tau) + \tau f_1'(\tau).$$

Da für

$$\omega = \infty, \quad K_4\tau\log\omega_b - K_4\tau\log\omega = K_4\tau\log\frac{\omega_b}{\omega}$$

gleich 0 wird, und alle Glieder mit ω im Nenner ebenfalls verschwinden, muß

$$-K_4\tau - f(\tau) + \tau f_1'(\tau) = 0$$

sein. Es ist also

$$K_4\tau\log\frac{\omega_b}{\omega} = -\frac{K_4^2\left(\mathfrak{B} + \frac{d(\mathfrak{B}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega} - \ldots - \frac{K_4^9\left(\mathfrak{F} + \frac{1}{8}\frac{d(\mathfrak{F}\tau)}{d\tau}\right)\tau}{\omega^9}$$

oder

$$\log\frac{\omega_b}{\omega} = -\frac{K_4\left(\mathfrak{B} + \frac{d(\mathfrak{B}\tau)}{d\tau}\right)}{\omega} - \ldots - \frac{K_4^8\left(\mathfrak{F} + \frac{1}{8}\frac{d(\mathfrak{F}\tau)}{d\tau}\right)}{\omega^8}.$$

Hierin ist

$$K_4 = 3{,}609, \quad \mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{\tau} + \frac{b_3}{\tau^2} + \frac{b_4}{\tau^4} + \frac{b_5}{\tau^5} \text{ usw.}$$

Mit den von Keesom und Kamerlingh Onnes für $b_1 \ldots f_5$ gegebenen Werten findet man aus dieser Gleichung, daß bei $\tau = 0{,}8$ und $\omega = 0{,}41425$ (d. h. = dem Flüssigkeitskoexistenzvolum bei $\tau = 0{,}8$):

$$\frac{\omega_b}{\omega} = 0{,}092,$$

also

$$\frac{v}{v_b(\varrho)} = \frac{\omega}{\omega_b} = 11.$$

In jenen Teilen der Kapillarschicht, die am meisten zur Oberflächenspannung beitragen, d. h. in den Teilen, deren Dichte der Flüssigkeitsdichte näher als der Dampfdichte liegt, wird also im Mittel $v/v_b(\varrho)$ ein wenig kleiner als 10 sein. Setzen wir nun z. B. $\frac{v}{v_b(\varrho)} = 8$, dann wird

$$\log v_b = \log v_b(\varrho) - \frac{8 b \sigma^2 \varrho''}{5}.$$

Bei der Herleitung des Entropiewertes tut sich ähnliches vor.

Schließlich wird also auch in der γ-Formel das an c_2 anzubringende Korrektionsglied ungefähr 8mal so groß sein als das in Kap. II berechnete. Es ist nun sehr fraglich, ob es bei jeder Temperatur mit derselben Zahl multipliziert werden muß. Wenn wir dieses aber voraussetzen, wird die γ-Formel jetzt:

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\,(c_2 - 1{,}6\,R\,T_k\,b\,\sigma^2\,\tau)\,p_k}}{v_k} \cdot I.$$

Nun fanden wir oben, daß bei Äthyloxyd: $\frac{R T_k b \sigma^2}{5} = 3{,}93 \cdot 10^{-7}$; bei dieser Substanz ist also $1{,}6\,R\,T_k\,b\,\sigma^2 = 3{,}14 \cdot 10^{-6}$. Weiter finden wir jetzt aus dem γ-Werte bei $\tau = 0{,}7$:

$$c_2 - 1{,}6\,R\,T_k\,b\,\sigma^2 \cdot 0{,}7 = 5{,}04 \cdot 10^{-7}.$$

Also ist dann

$$c_2 = 7{,}24 \cdot 10^{-6},$$

$$c_2 : 1{,}6\,R\,T_k\,b\,\sigma^2 = 1 : 0{,}43,$$

$$c_2 - 1{,}6\,R\,T_k\,b\,\sigma^2\,\tau = c_2\,(1 - 0{,}43\,\tau)$$

und

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\,c_2\,p_k}}{v_k}\,\sqrt{1 - 0{,}43\,\tau} \cdot I.$$

Nach dieser Formel ist nun zwischen $\tau = 0{,}9$ und $\tau = 0{,}8$:

$$2^x = \frac{\sqrt{1 - 0{,}43 \cdot 0{,}8}}{\sqrt{1 - 0{,}43 \cdot 0{,}9}} \cdot \frac{I_{0{,}8}}{I_{0{,}9}} = \sqrt{\frac{0{,}656}{0{,}613}} \cdot \frac{1602}{729},$$

oder

$$x = 1{,}18,$$

während man in derselben Weise zwischen $\tau = 0{,}8$ und $\tau = 0{,}7$

$$x = 1{,}16$$

findet.

Wenn man nun bedenkt, daß die experimentellen Werte von x für verschiedene Substanzen von 1,19 bis zu 1,34 variieren, kann man die gefundenen theoretischen Werte nicht anders als sehr befriedigend nennen.

Arnhem (Holland), März 1927.

(Eingegangen 22. März 1927)

5. *Eine Methode zur Bestimmung des elektromechanischen Äquivalents; von Wilhelm Groth*

Inhalt: Die Methode von F. Paschen und K. Wolff zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents. — Verbesserungen und Ergebnis. — Die Methode. — Grundzüge und Experimentelles. — Temperaturmessung. — Messung der mechanischen und elektrischen Leistungen, Genauigkeit und Fehlerquellen. — Ergebnis.

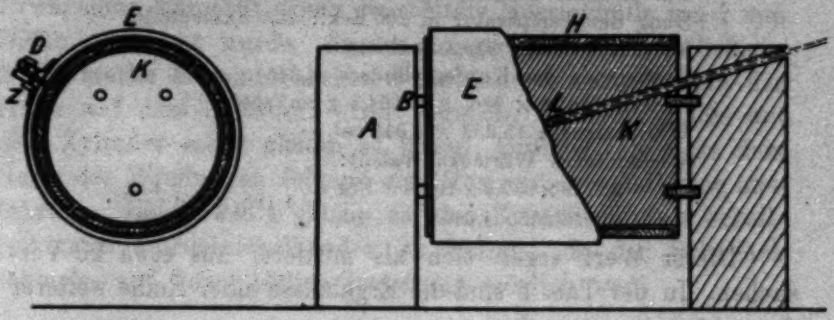
I.

Von F. Paschen und K. Wolff[1]) wurde im Jahre 1911 ein Verfahren zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents angegeben, das hauptsächlich zu Demonstrations- und Praktikumszwecken dienen sollte. Die Anordnung war folgende: Auf einem von sechs Elfenbeinstäbchen gehaltenen massiven Kupferzylinder reiben zwei hohle Halbzylinder aus dem gleichen Material unter Zwischenlegung eines Streifens Stanniolpapiers. An einem herumgewundenen Stahldraht hängen 25 Kilogramm, die gleichförmig um etwa 1 m heruntersinken. Die Bestimmung der Wärmekapazität des Kupferzylinders, seiner Temperaturerhöhung und der verlorenen potentiellen Energie der sinkenden Masse ergab die Verhältniszahl zwischen mechanischen und kalorimetrischen Einheiten.

Durch einige Verbesserungen, die vor allem eine genaue Regelung der Fallgeschwindigkeit ermöglichten, gelang es, die Genauigkeit der Messung bis auf 2 Promille zu steigern. Der Kupferzylinder wurde mit Halbzylinderschalen aus Holz von 4 mm Dicke umgeben, die durch einen Eisenring mittels zweier Paare Flügelschrauben an ihn gepreßt wurden. Brachte man auf die Innenseiten der Holzschalen eine Schicht trockener Seife, so wurde die Wärmeableitung sehr gering (wie mit Hilfe

1) F. Paschen und K. Wolff, Physik. Zeitschr. 12. S. 118. 1911.

von in die Holzschalen gebrachten Thermoelementen festgestellt werden konnte), und eine außerordentlich gleichmäßige Fallgeschwindigkeit erzielt (vgl. Fig. 1).



K Kupferzylinder *E* Eisenring *H* Holzschalen
Z Zugschraube *D* Druckschraube *A* Hartgummiklötze
B Elfenbeinstückchen *L* Lötstelle des Thermoelements

Fig. 1

Protokoll der Versuche

Bestimmung des Wärmewerts des Kupferzylinders

Der Kupferzylinder wurde in einem elektrischen Ofen auf die Temperatur siedenden Wassers erhitzt und fiel durch ein Asbestrohr in ein gegen Wärmeabgabe geschütztes Kalorimeter.

Wasserwert des Beckmannthermometers (1° = 0,992° C)	0,46 × 12,3 =	5,66 g
Wasserwert des Kalorimeters + Rührer	0,093 × 94,20 =	8,78 g
Wasser		1280,88 g
		1295,32 g
Erwärmung des Wassers	0,940 × 0,992°	
Abkühlung des Kupferzylinders .	79,295°	
Wärmekapazität	$\frac{1295.32 \times 0,940 \times 0,992}{79,295}$ =	15,233 g

Eine Reihe von sechs Versuchen ergab als mittleren Wert 15,232 g.

Gradwert des Thermoelements:
Skalenwert: 1° C = 81,2 Skalenteile.

Fallversuch:

Sinkende Masse	25028 g
Aufhängehaken	151 g
	25179 g

Erdbeschleunigung 980,9 cm/sec².
Fallhöhe 104,4 cm.
Dauer des Versuches: 96 Sekunden.
Galvanometer-Anfangslage: 400,2, Endlage: 85,2, korr. 92,8.
Gang der Temperatur in 100 Sek.: 42,2 Skalenteile.
Korr. Ausschlag: 328,5 Skalenteile.
Erwärmung des Kupferzylinders: 4,045°.
Arbeit: $25170 \times 980,9 \times 104,4$ g cm²/sec².
Wärmemenge: $15,232 \times 4,045$ cal.
Mechanisches Wärmeäquivalent:

$$\frac{25179 \times 980,9 \times 104,4}{15,232 \times 4,045} \frac{\text{Erg}}{\text{cal}} = 4,185 \times 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{cal}}.$$

Dieser Wert ergab sich als mittlerer aus etwa 20 Versuchen. In der Tab. 1 sind die Ergebnisse einer Reihe weiterer Auswertungen angegeben:

Tabelle 1

Fallhöhe cm	Erwärmung °	Mech. Arbeit g · cm²/sec²	Wärmemenge cal	Äquival.
92,7	3,593	25179 · 980,9 · 92,7	15,232 · 3,593	4,183
79,1	3,070	25179 · 980,9 · 79,1	15,232 · 3,070	4,178
104,5	4,044	25179 · 980,9 · 104,5	15,232 · 4,044	4,190
92,7	3,596	25179 · 980,9 · 92,7	15,232 · 3,596	4,180
104,4	4,038	25179 · 980,9 · 104,4	15,232 · 4,038	4,192
			Mittel	4,186

Die Fehlerquellen dieser Methode liegen vor allem in der Anwendung des Wasserwerts der Kupfermasse bei Zimmertemperatur — während er zwischen etwa 18° und 100° C bestimmt wurde — und in der Wärmeabgabe nach außen. Doch ließ die erreichte reproduzierbare Genauigkeit, da nur bei sehr großen Fallzeiten (mehr als 2 Minuten) und bei linearer Korrektion des Temperaturganges Abweichungen von mehr als 1 Proz. auftraten, es als aussichtsreich erscheinen, auf sie eine Präzisionsbestimmung des *elektromechanischen Äquivalents* zu gründen.

II.

Das Wesentliche dieser Methode besteht in dem Ersatz der potentiellen Energie der fallenden Masse durch die Arbeit eines elektrischen Stromes und in dem Vergleich der in beiden Fällen hervorgebrachten Wärmemengen. Nach manchen Vorversuchen erwies sich die folgende Anordnung als die beste (Fig. 2): Der Kupferzylinder der vorhergehenden Versuche wurde durch

einen massiven Messingzylinder ersetzt, der von 21 Windungen in Rillen eingelagerten, seidenisolierten Konstantandrahts (Durchmesser: 0,3 mm) umgeben war, und über den unter Erwärmung eine sehr genau gearbeitete Messinghülle von 1 mm Dicke geschoben wurde. In der Längsrichtung eingeschobene, 2 mm starke Messingstäbchen *S* verhinderten das Gleiten der Hülle auf dem Zylinder. (Der Versuch, die Holzschalen auf dem Zylinder selbst gleiten zu lassen, mißlang, da diese dem Gang der Windungen folgend eine Horizontalverschiebung ausführten. Ebensowenig gelang es, den Zylinder mittels schellackierten Chromnickelbandes zu heizen, da der Schellack schmolz, und keine völlige Isolierung möglich war.)

Länge des Messingzylinders *M*	58,5	mm
Durchmesser des Messingzylinders	24,0	„
„ der Messinghülle *H*	26,0	„
„ „ Messingstäbchen *S*	2,0	„

L Lötstellen der Thermoelemente

Fig. 2

Die Messungen wurden so durchgeführt, daß erst eine Anzahl von Fallversuchen ausgeführt wurde — der Messingzylinder war auf einem Gerüst von etwa 2 m Höhe so montiert, daß nach Umlegen eines Hebels das Gewicht von 25 Kilogramm mit beliebiger Fallgeschwindigkeit sich in Bewegung setzte —, daß dann die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit berechnet wurde, und daß endlich ein Strom durch die Heizspule geschickt wurde, dessen Stärke so lange variiert wurde, bis er die gleiche Leistung hervorbrachte, wie sie bei einem der Fallversuche erzielt worden war. Die in beiden Fällen hervorgebrachten Wärmemengen wurden daraufhin miteinander verglichen.

Die Temperaturmessung geschah im Anfang durch ein, später durch drei hintereinander geschaltete Kupfer-Konstantanthermoelemente; ihre Lötstellen befanden sich an drei verschieden weit von der Zylinderachse entfernten Stellen des

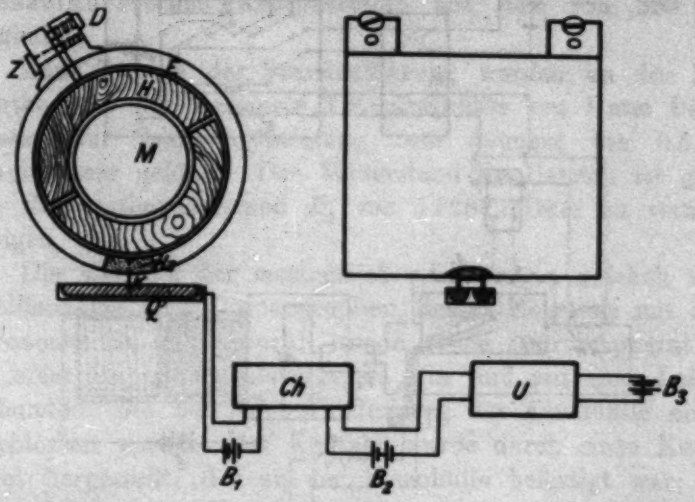
Messingzylinders und waren durch eine dünne, aber elektrisch isolierende Fettschicht gut mit dem Metall verbunden. In einem Petroleumbad wurden die andern Lötstellen auf konstanter (Zimmer-)Temperatur gehalten. Die entstehenden Spannungen wurden mit einem Paschenschen astatischen Galvanometer mit geringem Widerstand und sehr kleiner Schwingungsdauer (1,7 Sek.) gemessen, das dem Temperaturanstieg kontinuierlich folgte. Kleine Schwankungen, die bei Einschalten des Heizstromes durch Induktion entstanden, waren ohne Bedeutung, da der Anstieg linear war, und daher ein beliebiger Teil der Erwärmungskurve benutzt werden konnte.

Die Heizung der Spule geschah durch eine Batterie neuer Akkumulatoren großer Kapazität von 8 Volt Spannung, die konstanten Strom gaben. Die Konstanz wurde dadurch erhöht, daß der Strom zuerst einige Zeit durch einen Hilfsdraht geschickt wurde, dessen Widerstand nahezu der gleiche wie der der Heizspule war, und dann erst durch einen Umschalter sehr schnell durch diese geleitet wurde. Eine Potentiometerschaltung ermöglichte es, die erforderliche Stromstärke sehr genau abzugleichen.

Die Messung der elektrischen Leistungen geschah bei den ersten Versuchen durch alleinige Bestimmung der Stromstärke während des Versuches mit einem Milliamperemeter, während der Widerstand des Heizdrahtes nach dem Thomsonschen Brückenverfahren bestimmt worden war. Später wurde mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat mit konstantem kleinen Widerstand abwechselnd in Abständen von 10 Sek. Stromstärke und Spannung bestimmt, da für die erreichbare Genauigkeit die Änderung des Widerstandes des Konstantandrahtes und der Spannung der Batterie nicht mehr vernachlässigt werden konnte. Als Nullinstrument diente ein Paschensches Panzergalvanometer mit kleinem Widerstand, einer Schwingungsdauer von 7,2 Sek. und nahezu aperiodischer Einstellung, dessen Ausschläge zur interpolatorischen Bestimmung der letzten Dezimalen von Stromstärke und Spannung dienten. Die Ablesung geschah nach den Schlägen eines Metronoms (das später mit der Hippschen Uhr des Chronographen verglichen wurde, die zur Messung der mechanischen Leistungen verwendet wurde, wobei sich ergab, daß eine Sekunde des

Metronoms 0,99225 Sek. des Chronographen entsprach), während ein zweiter Beobachter gleichzeitig die Temperaturkurven aufnahm. Da die Batterie und der Widerstand des Heizdrahtes während der 1—2 Minuten dauernden Heizversuche nicht völlig konstant blieben, diente zur Bestimmung von Stromstärke und Spannung der zeitliche Mittelwert.

Ein kleiner Teil des Heizdrahtes — derjenige, an den die Kupferdrähte zwecks Stromzuführung bzw. Spannungs-



M Messingzylinder *D* Druckschraube *K* Kupferbügel
H Holzschalen *Z* Zugschraube *Q* Quecksilbernäpfe
E Eisenhülle *Ha* Hartgummiplatte B_1 B_2 B_3 Batterien
U Hippsche elektrische Uhr *Ch* Chronograph

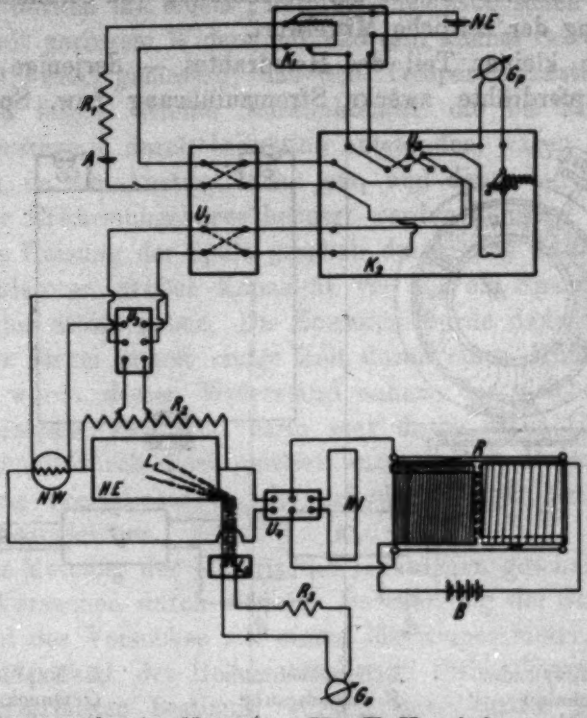
Fig. 3

messung gelötet waren — ragte aus dem Messingzylinder heraus. Die Länge des gesamten Heizdrahtes war zu 155,62 cm, die des heraushängenden Fadens zu 1,48 cm bestimmt, so daß bei der Berechnung der elektrischen Leistungen die Korrektion 0,99043 hinzuzufügen war.

Betrieben wurde der Kompensationsapparat mit einer Stromstärke von 0,001 Ampere, was der Kompensationswiderstand K_1, der einen Nebenschluß enthält, ermöglicht; sein Gesamtwiderstand beträgt nahezu 14 Ohm. Als Normalelement diente ein Instrument der Weston J. C., dessen elektromotorische Kraft sich bei der Prüfung durch die P. T. R. zu 1,0187

internationalen Volt ergab. Die Schaltung der Temperatur- und Leistungsmessung zeigt die Fig. 4.

Um bei Strom- und Spannungsmessung eine möglichst gleiche Einstellung von Kurbeln und Galvanometer zu erhalten,



K_1 Kompensator für das Normalelement	U_1—U_4 Umschalter
K_2 Diesselhorst'scher Kompensator	R_1—R_4 Rheostatenwiderstände
NE Normalelement	*NW* Normalwiderstandsbüchse (0,01 Ω)
Gp Paschen'sches Panzergalvanometer	*HE* Heizspule
Ga Paschen'sches astatisches Galvanometer	*HI* Hilfsdraht
	A Akkumulator
	B Batterie von 8 Volt
L_1 Lötstellen der Thermoelemente im Innern des Messingzylinders	
L_2 „ „ „ „ Petroleumbad	
R Schiebewiderstand von 5 und 52 Ohm (nach Angaben von Prof. Rosenberg von der Firma Ruhstrat, Göttingen, hergestellt)	

Fig. 4 Schaltungsskizze für Leistungs- und Temperaturmessung

enthielt der Stromkreis einen Normalwiderstand von 0,01 Ohm der Firma F. H. Wolff zur Messung der Stromstärke, an dessen Potentialklemmen die Spannung abgenommen wurde. Zur Bestimmung der Spannung an den Enden des Heizdrahtes

diente eine Potentiometerschaltung mit Hilfe eines Wolffschen Manganin-Rheostatenkastens. Durch eine Teilung im Verhältnis 11282,3 : 10 wurde Übereinstimmung der beiden zu messenden Spannungen erreicht. Das Verhältnis der Widerstände wurde auf folgende Art bestimmt: Durch den Rheostatenkasten wurde ein konstanter Strom geschickt und die Widerstände von 10 Ohm und von 11280 Ohm — an denen die Spannungen abgenommen bzw. zugeführt worden waren — mit Hilfe des Diesselhorstschen Kompensators mit dem von 280 Ohm verglichen.

Zum Zwecke der Stromzuführung wurden an den Konstantandraht der Heizspule 2 Kupferdrähte von 1 mm Durchmesser, zur Spannungsmessung zwei dünnere von 0,5 mm Durchmesser gelötet. Der Widerstand der letzten ist gegen den Rheostatenwiderstand R_1 von 11282,3 Ohm zu vernachlässigen.

Die Messung der mechanischen Leistungen geschah unter Zuhilfenahme eines Chronographen, dessen Konstanz mit einer astronomischen Uhr geprüft wurde. Sein Schreibapparat war mit einer Hippschen elektrischen Uhr und mit einer Leitung verbunden, die bei jeder Umdrehung der Eisenhülle einmal geschlossen wurde. Der Kontakt wurde durch einen Kupferbügel hergestellt, der an der Eisenhülle befestigt war; und zwar durch eine Hartgummiplatte isoliert, da andernfalls Störungen im Verlaufe der Temperaturmessungen entstanden, teils auf Leitung durch die Holzschalen hindurch, teils auf Induktionsstörung beruhend. Der Kupferbügel tauchte in 2 Quecksilbernäpfe, die ihrerseits über eine 4-Volt-Batterie mit dem Schreibapparat verbunden waren (Fig. 3).

Die Bestimmung der Fallhöhe durch einen Fuesschen Kathetometer ergab 15,098 cm für eine Umdrehung der Hülle, die Gewichte betrugen wiederum:

Fallende Masse	25028 g
Aufhängehaken	151 g
Gesamtgewicht	25179 g

Die kinetische Energie der fallenden Masse und des rotierenden Zylinders war bei den Fallversuchen ohne Bedeutung, da nur solche Teile der Bewegung verwendet wurden, in denen

die Geschwindigkeit völlig gleichmäßig war. Die verlorene potentielle Energie des Stahldrahtes, der insgesamt etwa 3 g wog, ist bei der erstrebten Genauigkeit von einigen Zehntausendstel zu vernachlässigen.

Die Größe der Erdbeschleunigung bestimmte sich aus der Formel:

$$g = 980{,}6\,(1 - 0{,}0026 \times \cos 2\varphi - 0{,}0000002 \times H)\ \mathrm{cm/sec^2},$$

für das Tübinger Institut zu 980,85 cm/sec².

Versuche mit wesentlich kleineren oder größeren Gewichten konnten weniger genau ausgeführt werden, da die Erwärmung des Zylinders zu gering wurde, oder aber die Reibung nicht einwandfrei war, so daß ruckweises Gleiten eintrat.

Die Genauigkeit der Messung wurde begrenzt durch die Meßgenauigkeit des Temperaturganges: bei einer Differenz der Leistungen von 0,05 Proz. konnte ein reproduzierbarer Unterschied in der Neigung der geradlinig verlaufenden Kurven festgestellt werden. Sie mit Hilfe einer Kompensationsanordnung zu steigern, war unmöglich, da die schnelle Änderung der Ausschläge die Kompensation unmöglich machte. Die Genauigkeit der Messung der elektrischen und mechanischen Leistungen blieb unterhalb der Grenze von 0,5 Promille.

Im folgenden ist das Protokoll einer Versuchsreihe angegeben, die am 29. und 30. Oktober 1926 ausgeführt wurde und die Messung der mechanischen und elektrischen Leistungen und der zugehörigen Erwärmungskurven umfaßt.

1. Fallversuch

Bestimmt wird die Arbeit in einer Zeiteinheit des Metronoms.

$$m = 25\,179\ \mathrm{g}$$

$$g = 980{,}85\ \mathrm{cm/sec^2}$$

$$h = \frac{5 \times 15{,}098}{71{,}125} \times 0{,}99225\ \mathrm{cm}$$

Mechanische Leistung $l = 2{,}6009$ Erg/sec.

Die zugehörige Erwärmungskurve zeigt ein lineares Ansteigen mit folgenden Werten:

Ruhelage des Galvanometers: 350,9

Sek.		korr.
0	—	—
5	379,9	379,9
10	403,8	403,8
15	428,1	428,0
20	452,3	452,1
25	476,5	476,3
30	500,4	500,1
35	524,3	523,8
40	549,7	549,0
45	574,0	573,0
50	598,3	596,9
55	622,6	620,8
60	648,0	645,4
65	672.8	669,8
70	698,6	694,8
75	722,7	718,1

2. Heizversuch

Kurbelstellung: 4,8200

Ruhelage des Galvanometers für die Strommessung 359,
für die Spannungsmessung: 301

Skalenwert des Galvanometerausschlages: 1 Skalenteil = $1{,}45 \times 10^{-4}$ Ω

Sek.	Strommessung	Spannungsmessung
0	—	—
5	—	352,5
10	384	—
15	—	349,5
20	387,5	—
25	—	346,5
30	378	—
35	—	344
40	375	—
45	—	341
50	372,5	—
55	—	337,5
60	369	—
65	—	334,5
70	367	—
Mittelwert . . .	374,5	344
Korrektion . . .	23	63

Mittelwert der Stromstärke: 0,48223 Ampere.

Mittelwert der Spannung: 4,8263 × 1,1282 Volt.

Elektrische Leistung (unter Berücksichtigung der Korrektion für den heraushängenden Faden):

$0{,}48223 \times 4{,}8263 \times 1{,}1282 \times 0{,}99043 = 2{,}6007 \times 10^7$ Erg/sec.

Die zugehörige Heizkurve folgt den Werten:

Ruhelage des Galvanometers: 350,2

Sek.	korr.	korr.
0	—	—
5	366,2	366,2
10	390,1	390,1
15	415,0	415,0
20	438,2	438,1
25	463,1	462,9
30	487,7	487,5
35	511,5	511,2
40	536,2	535,5
45	560,5	559,6
50	585,8	584,5
55	609,1	607,8
60	632,8	632,4
65	659,1	656,5
70	683,8	680,3
75	709,0	705,1

Eine Abweichung ihrer Richtung von der der mechanischen Heizkurve kann nicht festgestellt werden, woraus folgt, daß gleichen Leistungen — in mechanischen und in elektrischen Maßeinheiten gemessen — gleiche Erwärmungen des Kupferzylinders entsprechen.

Diskussion der Fehlerquellen der Methode

Während Fehler, die bei der vorhergehenden Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents notwendigerweise durch Wärmeleitung der Holzschalen und der Luft entstehen mußten, bei dieser Anordnung dadurch vermieden wurden, daß sowohl elektrische als auch mechanische Leistungen unter gleichen Bedingungen hervorgebracht wurden, konnte ein anderer dadurch entstehen, daß die Erwärmung in beiden Fällen an verschiedenen Orten entstand: Bei Hervorbringung der mechanischen Leistungen an der Oberfläche der Zylinderhülle, die elektrische Stromwärme in den Nuten in einer Entfernung von 1 mm davon. Um diesen Punkt zu prüfen, wurde eine zweite Hülle hergestellt, die die gleiche Dicke wie die erste hatte und ein Konstantandraht in Rillen gelegt, die in ihre Oberfläche geschnitten waren. Wurden nun im inneren und äußeren Heizdraht die gleichen Leistungen hervorgebracht, so entstand innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,05 Proz. keine Differenz

in der Neigung der Heizkurven. Dieser Fehler ist also zu vernachlässigen.

Weitere Fehlerquellen liegen in Peltier- und Thomsoneffekten, die in den herausragenden Enden des Heizdrahtes entstehen konnten. Die durch den Peltiereffekt in den Löt-

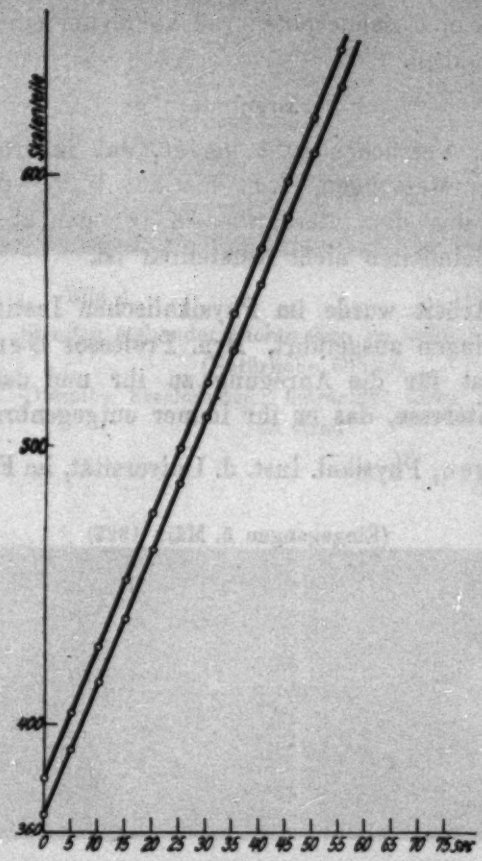


Fig. 5. Temperaturkurven für Fallversuch (I) und zugehörige elektrische Heizung (II)

stellen entstehende Wärmemenge beträgt zwar etwa 4 Promille der gesamten, doch ist zu berücksichtigen, daß sich die Wärmeleitung des dicken Kupferdrahtes, der zur Stromzuführung diente, zu der des Konstantandrahtes verhält wie 180:1, so daß sie keinen meßbaren Einfluß auf die Erwärmung des Zylinders haben konnte. — Um den Thomsoneffekt zu prüfen,

wurden die Lötstellen eines Differentialthermoelementes an die Ein- und Austrittsstellen des Heizdrahtes gebracht, nachdem der Draht der Thermoelemente mehrere Male um den der Heizspule geschlungen worden war, und dann zwei gleiche hohle Tonzylinder von 4 mm lichter Weite auf jeder Seite aufgekittet. Die größte gemessene Temperaturdifferenz war um mehr als eine Zehnerpotenz zu klein, um einen meßbaren Einfluß auszuüben.

Ergebnis

Aus den Versuchen geht hervor, daß innerhalb der Genauigkeit der Messungen, d. h. bis auf $^5/_{10\,000}$ des Betrages, eine Abweichung der internationalen von den absoluten elektrischen Maßeinheiten nicht feststellbar ist.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Hrn. Professor Gerlach danke ich herzlichst für die Anregung zu ihr und das freundlichfördernde Interesse, das er ihr immer entgegenbrachte.

Tübingen, Physikal. Inst. d. Universität, im Februar 1927.

(Eingegangen 5. März 1927)

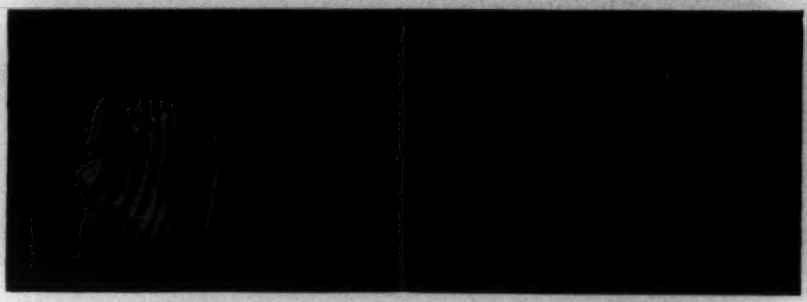


Bild I Bild II

Bild I. Streifen stehender Lichtwellen an lichtzerstreuender Schicht. (Natürliche Größe)

Bild II. Dieselbe Erscheinung, betrachtet unter einem Winkel von 45 Grad

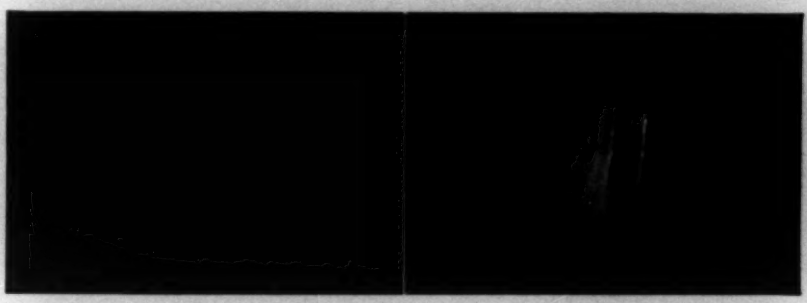


Bild III Bild IV

Bild III. Interferenzstreifen des zerstreuten Lichtes. (Selényische Streifen unter 45 Grad betrachtet)

Bild IV. Übergangsstellung von einem System zum anderen

Fig. 5